MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

F. SCHNEIDER
NEW YORK

M. K. ZACHERL
WIEN

BAND XXXIV, VIERTES (SCHLUSS-) HEFT
MIT 33 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 15. OKTOBER 1949

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1949

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 20—25 Bogen vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

In der Regel können Originalarbeiten (in deutscher, englischer oder französischer Sprache) nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen.

Die für die Zeitschrift bestimmten Manuskripte sind zu senden

an die Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
(Springer-Verlag), Wien I, Mölkerbastei 5.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten von ihren Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls rechtzeitig bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen angemessene Entschädigung geliefert.

Die Manuskripte sollen in klarer Ausdrucksweise und unter Hinweglassung jedes überflüssigen Ballastes abgefaßt sein. Von Abbildungen ist sehr sparsamer Gebrauch zu machen, da sie die Drucklegung der Beiträge verzögern und auch den Preis der Zeitschrift verteuern. Die Vorlagen für Abbildungen sind auf besonderen Blättern erwünscht und können entweder in Reinzeichnungen (Beschriftung nur in Bleistift ausführen) oder in klaren verständlichen Handskizzen bestehen. Die Beschriftung und nötigenfalls die Reinzeichnung nimmt der Verlag vor.

Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5

Fernsprecher: U 26-5-60 Serie — Telegrammadresse Springerbuch Wien

XXXIV. Band — Inhaltsverzeichnis — 4. Heft

Seite

Larsen, Junius, Charles F. Poe and Norman F. Witt. Optical Cristallographic Identification of some Derivatives of Amino Acids with Dilituric Acid 351

Brandstätter, M. und L. Kofler. Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikroskop (II. Mitteilung) 364

Kofler, L. und W. Kofler. Über eine Heizbank zur raschen Bestimmung des Schmelzpunktes 374

Lindner, J. Zur Reingewinnung von Substanzen durch Teilverflüssigung und Warmabsaugen 382

Malissa, H. Einige Laboratoriumsbehelfe 393

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

College of Pharmacy and Department of Chemistry, University of Colorado, Boulder, Colorado, U. S. A.

Optical Crystallographic Identification of some Derivatives of Amino Acids with Dilituric Acid.

By

Junius Larsen, Charles F. Poe[1], and Norman F. Witt.

With 19 figures.

(Received April 26, 1949.)

The optical-crystallographic identification of a number of organic compounds has been studied in this laboratory[1–8]. Frequently in biochemical research, it is necessary to detect very small amounts of amino acids. Since optical identifications are specific and require very small amounts of material, it was decided to investigate the optical-crystallographic properties of the dilituratates of a number of amino acids. In a previous publication,[8] 2-nitroindandion 1,3 (2-nitro-1,3-diketohydrindene) was used as the reagent to prepare a series of compounds with different amino acids. The optical-crystallographic properties of these compounds were studied and reported. With a number of amino acids, 2-nitroindandion 1,3 did not prove entirely satisfactory as a test reagent. Preliminary tests indicated that dilituric acid might be a superior reagent.

Dilituric acid, 5-nitrobarbituric acid, has been used to determine the presences of organic and inorganic bases.[9] Photomicrographs of dilituratates of inorganic bases have been published by *Fredholm*[10] and *Chamot* and *Mason*.[11] After the completion of the research[12] reported in this publication, *Plein* and *Dewey*[13] reported the optical properties of certain aliphatic amines with dilituric acid. A discussion of several tests for amino acids may be found in a previous publication from this laboratory.[8]

[1] For reprints address *C. F. Poe*, University of Colorado, Boulder, Colorado, U. S. A.

Methods of Preparation and Analysis.

In general, the dilituratates used were prepared by allowing equivalent amounts of dilituric acid and the amino acid to react. A water solution of the amino acid hydrochloride was added to a hot saturated aqueous solution of the dilituric acid. The mixture was warmed on a boiling water bath for about five minutes to insure more complete reaction. After crystallization, the compound was filtered, dried, and recrystallized from water several times. The crystals were washed with either acetone or alcohol depending upon the solubility. Several compounds were prepared which did not form crystals of sufficient size to determine all of the optical properties. This condition was especially true with methionine, tryptophane, histidine, arginine, and tyrosine.

Melting points of the derivatives were determined, both in the melting point tube and on the melting point "block". In neither instance were these determinations of any great value as criteria of purity, because the salts decomposed rather than melted. These decomposition points varied with the period of heating. For this reason, analysis was made the basis for determining the purity of the salts.

The nitrogen determinations were performed by the *Gunning* method,[14] modified to include the nitrogen of the nitro group by the use of zinc as the reducing agent in some instances and by the use of dextrose[15] in others. Concentrated hydrogen peroxide solution was used to hasten the decomposition of some of the compounds according to the method described by *Poe* and *Dewey*.[16] Combinations of catalysis with selenium[17] were used to hasten the digestion in a number of determinations.

Methods and Procedure.

The optical properties were determined by means of a petrographic microscope. The refractive indices were determined by immersing the crystals in liquids of known refringence and comparing the refractive index of any given grain with that of the enveloping liquid by means of the *Becke* test. The temperature at which the indices were taken was $25° \pm 1°$ C. The orientations of the crystals so studied were determined by means of the interference figures. Whenever possible, crystals were used in those orientations which gave centered interference figures. The principal refractive indices for these orientations are as follows:

Interference figure	Optical sign	Indices observable
Acute bisectrix	+	α and β
Acute bisectrix	—	β and γ
Obtuse bisectrix	+	β and γ
Obtuse bisectrix	—	α and β
Optic normal	+ or —	α and γ
Optic axis	+ or —	β

In many instances, especially those in which the optic angle was very large, it was difficult to tell whether or not an interference figure was an acute bisectrix, obtuse bisectrix, or optic normal figure. These crystals would give two principal indices at extinction positions 90 degrees apart. The third index was found by crushing the crystals on the microscope slide, in order to obtain more random orientations. In a few instances, in which no orientation for an optic axis figure could be found, the beta index was found on crystals showing an interference figure in which the isogyre passed through the center of the field at the extinction position. In other instances, the crystals consisted of such exceedingly thin plates that no orientation for the third index could be achieved.

Since several dilituratés have at least one refractive index which is greater than the upper limit of the set of "immersion oils" commonly used, a new set of solutions was made. This series of liquids was prepared by saturating methylene iodide with sulfur (roll sulfur must be used; the flowers will not dissolve) and then diluting portions of this solution with varying amounts of methylene iodide. The refractive indices of the solutions so produced were determined by means of the *Pulfrich* refractometer. In this way, a series of liquids was obtained which covered the range of refractive indices from 1,740 to 1,780 by differences of 0,005 to 0,006.

Liquids with still higher refractive indices had to be prepared in order to determine the indices of some of the compounds. A solution of stannic iodide, arsenic iodide, antimony iodide, and iodoform in methylene iodide[18] was prepared. Instead of a series of liquids being made as before, the individual liquids were prepared as needed. When a compound was being examined, the two solutions-sulfur in methylene iodide and iodides in methylene iodide-were mixed dropwise on a microscope slide to give a mixture which would match the crystals being investigated. When such a match was attained, the same proportions of the two liquids were mixed to produce a large enough amount for use in the *Pulfrich* refractometer. It was thought advisable to proceed in this fashion because the liquids containing iodides are not stable, but tend to deposit crystals of the iodides on standing.

Experimental Results.

Dilituric acid was prepared according to the directions in Organic Syntheses.[19] On the block it melted with some decomposition at 182° to 183°. The reported melting point is 181° to 183°.

The crystals consist of very small, thin, rectangular, and pointed plates which were difficult to study. Only the indices were determined, inasmuch as they would furnish sufficient information to allow elimination of the possibility of any given material being one of the unreacted reagents.

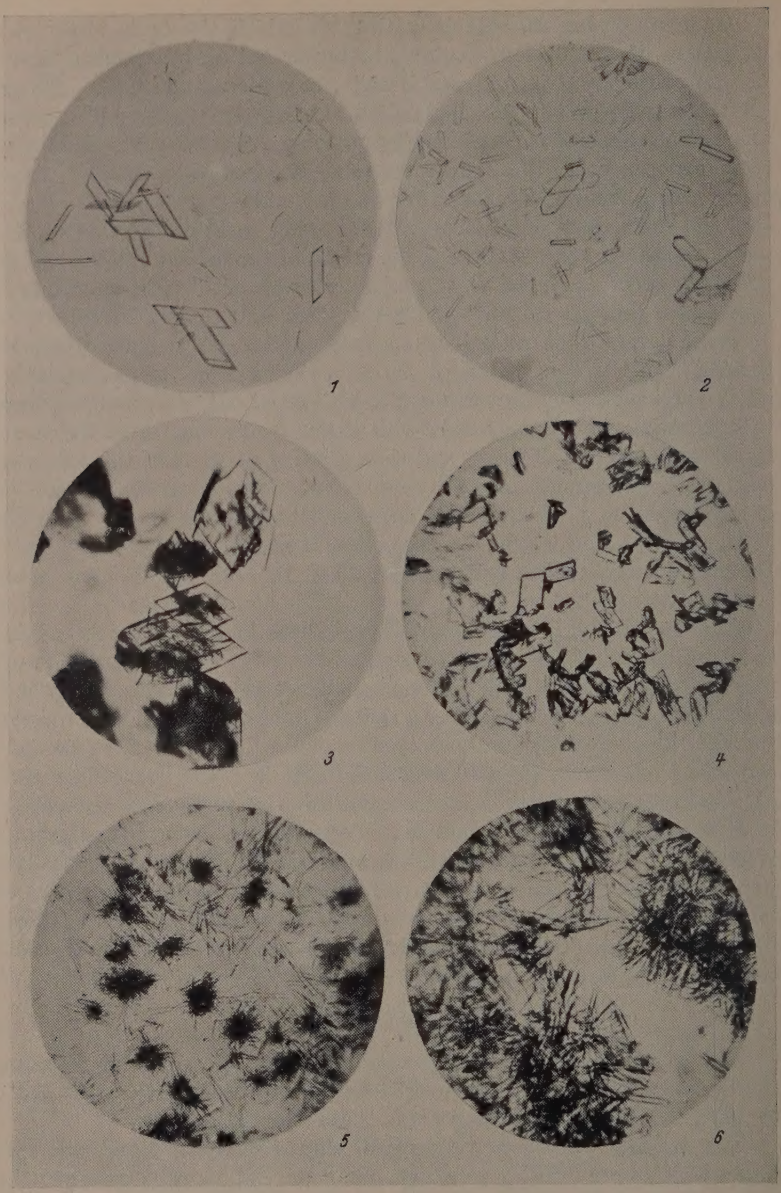

Plate I. (Magnification 100 Diameters.) Photomicrographs of 6 Amino Acid Derivatives of Dilituric acid. 1. Glycine Dilituric acid. 2. *d-l*-Alanine Dilituric acid. 3. *d-l*-Serine Dilituric acid. 4. *d-l*-Valine Dilituric acid. 5. *l*-Leucine Dilituric acid. 6. *d*-Isoleucine Dilituric acid.

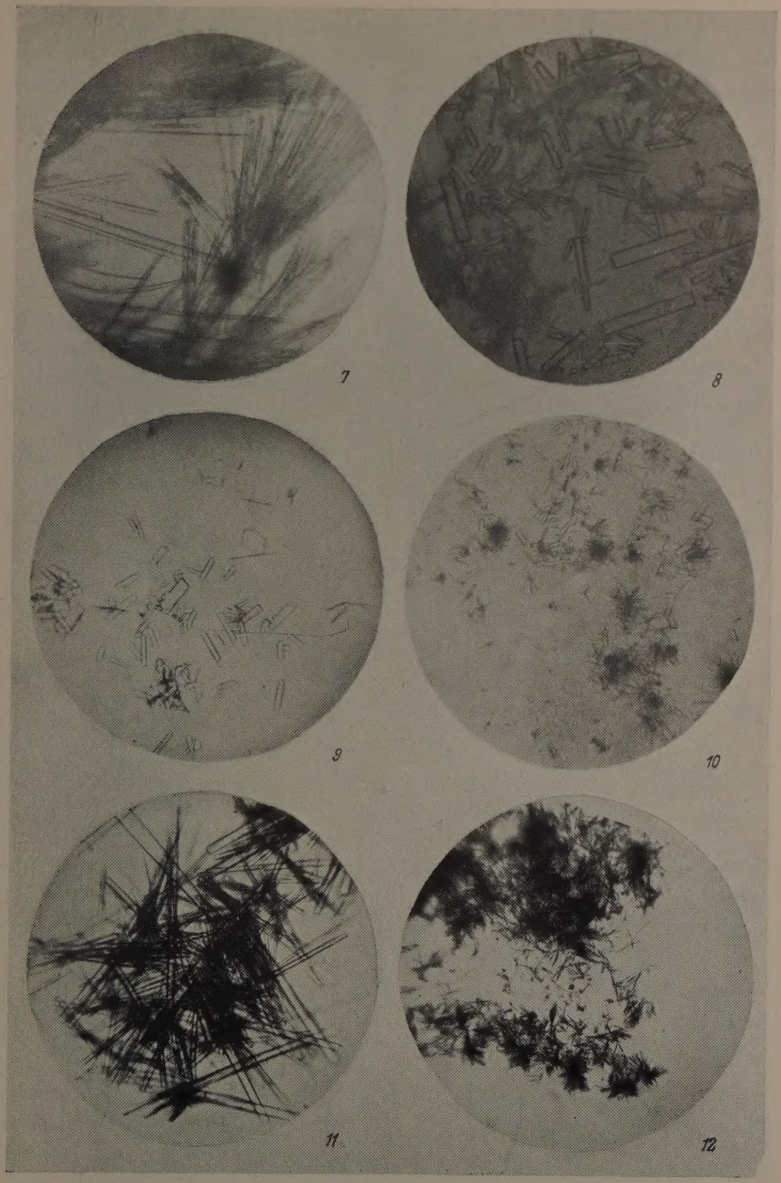

Plate II. (Magnification 100 Diameters.) Photomicrographs of 6 Amino Acid Derivatives of Dilituric acid. 7. *l*-Aspartic Dilituric. 8. *d*-Glutamic Dilituric. 9. *d*-Lysine Didilituric. 10. *l*-Histidine Didilituric. 11. *l*-Cystine Didilituric. 12. *l*-Cysteine Dilituric.

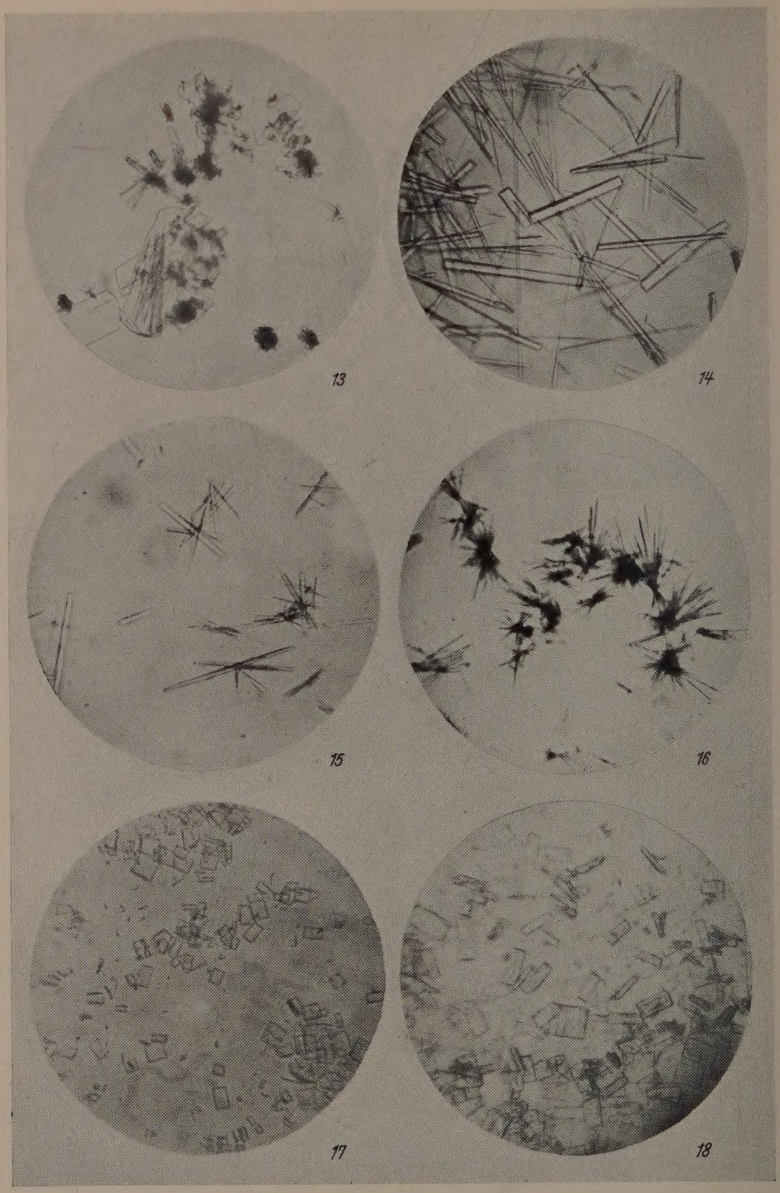

Plate III. (Magnification 100 Diameters.) Photomicrographs of 6 Amino Acid Derivatives of Dilituric acid. 13. *d-l*-Methionine Dilituric. 14. *β*-Phenylalanine Dilituric. 15. *l*-Tyrosine Dilituric. 16. *d-l*-Tryptophane Dilituric. 17. *l*-Proline Dilituric. 18. *l*-Hydroxyproline.

The α index was found to be lower than that of the immersion liquid on hand, having the lowest refractive index. None of the dilituratesstudied has an index this low. The β index was readily determined since the optic axis orientation is common. The indices are:

$$\alpha < 1{,}408$$
$$\beta = 1{,}678$$
$$\gamma > 1{,}781.$$

The analytical data for the dilituratesprepared are presented in Table 1. Table 2 lists the optical-crystallographic data for these compounds. The photomicrographs of eighteen of the dilituratesare presented in Plates I, II and III. Plate IV shows the photomicrograph for dilituric acid.

Plate IV. (Magnification 100 Diameters.) Photomicrograph of Dilituric Acid.

A method of identification of amino acids, based on the optical properties of the derivatives, is proposed. This test may be carried out on a microscope slide. To a small amount of then unknown amino acid, a drop of water and a drop of a saturated solution of dilituric acid are added. The slide is warmed gently over a small flame. After crystals have formed, the excess water is removed by a microfilter, and the crystals are dried carefully over a small micro-flame.

The refractive indices are then determined with the polarizing microscope, following the procedure of *Chamot* and *Mason*.[11] Since a definite amino acid is usually being sought, the following procedure is recommended: Three portions of the dried material are placed on a microscope slide and treated, respectively, with immersion liquids corresponding to the values given in Table 2. The disappearance of the crystals with the respective liquids at the appropriate orientations indicates the presence of the amino acid. The other optical properties, which are listed in Table 2, may be determined also. If an unknown amino acid is under experimentation, the three indices must be determined. Reference is then made to Table 2 to find the amino acid having the same refractive indices as the unknown.

Discussion.

Lysine yields a dilituratewhich is exceptionally well adapted to optical identification. In order to demonstrate the applicability of

Table I. Analytical data.

Dilurate of	Formulae	Melting Point "Block" Degrees C	Water of Crystallization		Nitrogen (andhydrous compound)		Crystal Habit
			Calcd. %	Found %	Calcd. %	Found %	
d-l-Alanine.....	$C_7H_{10}O_7N_4 \cdot 1\ H_2O$	240*	6,43	6,48, 6,52	21,38	21,30, 21,25	Rods and flat plates
l-Aspartic acid ...	$C_8H_{10}O_9N_4 \cdot 3\ H_2O$	207*	14,99	14,95, 14,86	18,30	18,23, 18,36	Long rods
l-Cysteine.....	$C_7H_{10}O_7N_4S \cdot$	166*			19,03	19,16, 19,14	Needles
l-Cystine[1]	$C_{14}H_{18}O_{14}N_8S_2 \cdot 3\ H_2O$	202*	8,43	8,23, 8,41	19,10	19,14, 19,20	Rectangular flat plates and rods
d-Glutamic acid..	$C_9H_{12}O_9N_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$	228*	12,33	12,40, 12,42	17,50	17,36, 17,40	Thin rectangular plates
Glycine	$C_6H_8O_7N_4 \cdot 1\ H_2O$	294*	6,76	6,78, 6,58	22,57	22,52, 22,60	Parallelogram plates
l-Histidine[1]	$C_{14}H_{15}O_{12}N_9 \cdot 3\ H_2O$	302*	9,73	9,85, 9,90	25,12	24,92, 25,10	Rods and needles
l-Hydroxyproline .	$C_9H_{12}O_8N_4 \cdot 2^1/_2\ H_2O$	115*	12,89	12,98, 13,13	18,42	18,36, 18,51	Small rectangular plates
d-Isoleucine.....	$C_{10}H_{16}O_7N_4 \cdot 3\ H_2O$	257*	15,07	14,93, 15,02	18,42	18,31, 18,40	Parallelogram plates and long rods
l-Leucine	$C_{10}H_{16}O_7N_4 \cdot 3\ H_2O$	221*	15,07	14,82, 15,00	18,42	18,28, 18,35	Thin plates and rods
d-Lysine[1]	$C_{14}H_{20}O_{12}N_8 \cdot 4\ H_2O$	307*	12,75	12,77, 12,70	22,76	22,74, 22,85	Parallelogram plates
d-l-Methionine....	$C_9H_{14}O_7N_4S \cdot 2\ H_2O$	180*	10,05	10,08, 10,12	17,39	17,32, 17,28	Rectangular plates
β-Phenylalanine ..	$C_{13}H_{14}O_7N_4 \cdot 2\ H_2O$	249*	9,62	9,46, 9,55	16,57	16,48, 16,64	Rods and paralello-gram plates
l-Proline	$C_9H_{12}O_7N_4 \cdot 2\ H_2O$	187*	11,10	11,18, 11,20	19,45	19,31, 19,36	Rectangular plates
d-l-Serine.....	$C_7H_{10}O_8N_4 \cdot 1^1/_2\ H_2O$	212*	8,85	8,90, 8,92	20,14	20,26, 20,07	Thin plates
d-l-Tryptophane ..	$C_{15}H_{15}O_7N_5 \cdot 3\ H_2O$	191*	12,52	12,37, 12,57	18,57	18,62, 18,54	Rectangular plates and rods
l-Tyrosine	$C_{13}H_{14}O_8N_4 \cdot 3\ H_2O$	172*	13,23	13,18, 13,29	15,82	15,76, 15,91	Fine needles
d-l-Valine	$C_9H_{14}O_7N_4 \cdot 2H_2O$	201*	11,03	11,03, 10,96	19,31	19,22, 19,27	Parallelogram plates

[1] Di-dilurate. * Decomposition.

Table 2. Optical crystallographic data.

Dilituratе of	Crystal system	Optical sign	Elongation	Axial Dispersion	Refractive Indices at 25° C.			Optical angle	Extinction angle degrees
					Alpha	Beta	Gamma		
d-l-Alanine	Monoclinic	+	+	r > v	1,532	1,605	1,736	large	5
l-Aspartic acid	Monoclinic	—	—	v > r	1,433	1,636	1,656	small	45
l-Cysteine	Orthorombic	—	+	v > r	1,449	1,682	1,737	small	parallel
l-Cystine[1].....	Orthorombic	—	±	r > v	1,631	1,724	1,738	small	parallel
d-Glutamic acid	Orthorombic	—	—	very great	1,532	1,621	1,653	small	parallel
Glycine	Monoclinic	—	—	v > r	1,449	1,677	1,782	very large	40
l-Histidine[1]	Monoclinic	—	+	v > r	1,443	1,723	1,759	small	25
l-Hydroxyproline ...	Orthorombic	—	+	v > r	1,532	1,602	1,645		parallel
d-Isoleucine	Monoclinic	—	—	v > r	1,441	1,592	1,609	small	30
l-Leucine	Orthorombic	—	—	v > r	1,444	1,717	1,731	very small	parallel
d-Lysine[1]	Monoclinic	—	—	v > r	1,473	1,699	1,717	small	30
d-l-Methionine*	Orthorombic	?	—		1,527	1,683	?	?	parallel
β-Phenylalanine** ...	Monoclinic	—	—	v > r	1,441	1,695	1,704	small	10
β-Phenylalanine*** ..	Monoclinic	—	—	v > r	1,479	1,777	1,805	small	20
l-Proline	Orthorombic	—	—	v > r	1,533	1,611	1,657		parallel
d-l-Serine	Orthorombic	—	—	v > r	1,452	1,694	1,701	very small	parallel
d-l-Tryptophane*....			—		Np. 1,462	Ng. 1,693			
l-Tyrosine*			—		Np. 1,468	Ng. 1,701			
d-l-Valine**		—	—		1,568	1,627	1,671		45
d-l-Valine***	Monoclinic		—	v > r	1,439	1,646	1,652	small	15

[1] Di-dilituratе. * Crystals too small for satisfactory optical examination. ** From concentrated solutions. *** From dilute solution.

dilituric acid to the identification of lysine, a mixture of this amino acid along with glycine and proline was prepared and examined as follows: To the solution containing the mixed amino acids, a saturated solution of dilituric acid was added as long as precipitation occurred. The precipitate was separated by filtration, washed with several portions of water, and dried. Three portions of the dried material were placed on microscope slides and treated, respectively, with immersion liquids of refractive indices 1,473, 1,699, and 1,717. The appearance of very good interference figures and the disappearance of the crystals in the respective liquids at the appropriate orientations indicated definitely the presence of lysine. A further examination of the crystals indicated that they consisted almost entirely of the single amino acid dilituratе of lysine. The value of this test was further demonstrated by the determination of both the presence and the absence of lysine in a series of unknown mixtures of amino acids. The procedure described above comprises an entirely satisfactory method for the separation and identification of lysine.

After the removal and identification of lysine, the unknown mixtures were examined for the presence of other amino acids. The solutions were concentrated and fractionally crystallized to yield material for further optical study. This procedure resulted in the correct identification of other amino acids in the mixture, namely, glycine, alanine, isoleucine, and cystine. Proline and hydroxyproline in a mixture were tentatively identified, but not positively. A satisfactory separation of these two amino acids was not possible because of their great solubilities. It is possible that this difficulty can be resolved by applying *Redemann* and *Niemann*'s[9] suggestion that the much more soluble trimethyl ammonium dilituratе be used as the reagent for the precipitation of the more soluble salts. The final differentiation of proline and hydroxyproline would be difficult at best because of the similarity of the refractive indices.

Table 3 contains a listing of the amino acid dilituratеs in the order of increasing molecular solubility,[9] along with the more diagnostic refractive indices and other pertinent information. By the use of this table, a system of separation and identification, similar to that described above, can be devised for various combinations of amino acids. The fractional crystallizations can be carried out on microscope slides, but the authors found that much more satisfactory results were obtained when such separations were performed in small test tubes. The precipitates can be dried more rapidly if, after several washings with small portions of water, they are washed with a small amount of acetone, in which most of the dilituratеs are but slightly soluble. Portions of the dried material so obtained can be immersed in liquids of proper refractive indices and then studied under the microscope.

Table 3. Amino acid dilituratates in order of increasing molecular solubility.

Dilituratates of:	Most Common refractive indices			Remarks
	α	β	γ	
l-Histidine		1,723		Hard to study because of the small size
d-Lysine	1,473	1,699	1,717	Crushing helps to obtain all orientations
l-Tyrosine	Np = 1,468	Ng = 1,701		Long needles with parallel extinction
l-Cystine	1,631	1,724		Optic axis figure is common
β-Phenylalanine		1,777		Eccentric optic axis figure is common
d-l-Tryptophane	Np = 1,462	Ng = 1,693		The crystals are very small
Glycine		1,677	1,782	Eccentric optic axis figure is most common
d-l-Alanine		1,605		Gives a centered optic axis figure
d-Glutamic acid	1,532		1,653	Rectangular plates with parallel extinction
l-Cysteine		1,682		Hard to crystallize on a microscope slide
l-Aspartic acid		1,636		Eccentric optic axis figure on long rods
l-Proline	1,533		1,657	
l-Leucine	1,444	1,717		Long rods with parallel extinction
d-l-Valine	1,439	1,646		
d-Isoleucine		1,592		Eccentric optic axis figure is common
d-l-Methionine		1,683		Crystals are too small for very satisfactory study
d-l-Serine	1,452		1,701	Crystals are very small
l-Hydroxyproline	1,532		1,645	

Two of the dilituratés gave two different crystalline phases with individual amino acids. The dilituratе of phenylalanine gave rods when crystallized from dilute solutions, and small rods and parallelograms when crystallized from concentrated solutions. The crystals from each source gave different optical properties. Likewise, there were different crystalline phases obtained with the dilituratе of valine.

Summary.

1) Derivatives of 18 amino acids with dilituric acid have been prepared and analyzed.

2) The optical-crystallographic data have been determined for these 18 new compounds. Photomicrographs of these dilituratés have been made.

3) A method of identification of various amino acids based on the optical-crystallographic properties has been proposed. This identification can be carried out on a microscopic slide with very small amounts of material.

Zusammenfassung.

Die Derivate (Salze) von 18 Aminosäuren mit Dilitursäure (5-Nitrobarbitursäure) wurden hergestellt und analysiert. Die kristalloptischen Daten wurden bestimmt und Mikrophotographien der neuen Verbindungen sind dieser Veröffentlichung beigelegt.

Ein Verfahren zur Kennzeichnung der Aminosäuren auf Grund ihrer optischen Eigenschaften wurde ausgearbeitet. Eine kleine Menge der unbekannten Aminosäure wird mit einer gesättigten Lösung von Dilitursäure behandelt. Die Mischung wird erwärmt und die sich abscheidenden Kristalle werden von überschüssiger Lösung befreit und getrocknet. Die Brechungsindizes werden mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes bestimmt, worauf die Aminosäure unter Bezugnahme auf die beigelegten Tabellen der optischen Konstanten identifiziert werden kann. Lysin kann besonders leicht auf diese Weise erkannt werden.

Das vorgeschlagene Verfahren eignet sich zur Erkennung der folgenden Aminosäuren: *d-l*-Alanin, *l*-Asparaginsäure, *l*-Cystein, *l*-Cystin, *d*-Glutarsäure, Glyzin, *l*-Histidin, *l*-Oxyprolin, *d*-Isoleuzin, *l*-Leuzin, *d*-Lysin, *d-l*-Methionin, β-Phenylalanin, *l*-Prolin, *d-l*-Serin, *d-l*-Tryptophan, *l*-Tyrosin und *d-l*-Valin. Die Verbindungen der Dilitursäure mit β-Phenylalanin und *d-l*-Valin geben je zwei verschiedene kristalline Phasen und die beiden Formen besaßen in jedem Falle verschiedene optische Eigenschaften.

References.

[1] *C. F. Poe* and *J. E. Sellers*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 249 (1932).

[2] *C. F. Poe* and *J. E. Sellers*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**, 69 (1932).

[3] *C. F. Poe* and *C. A. Swisher*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 748 (1935).
[4] *M. E. Hultquist* and *C. F. Poe*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 398 (1935).
[5] *M. E. Hultquist*, *C. F. Poe* and *N. F. Witt*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **14**, 219 (1942).
[6] *M. E. Hultquist*, *C. F. Poe*, and *N. F. Witt*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 688 (1945).
[7] *R. N. Castle* and *N. F. Witt*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 64 (1946).
[8] *Junius Larsen*, *N. F. Witt* and *C. F. Poe*, Mikrochem. **28**, 1 (1948).
[9] *C. E. Redemann* and *Carl Niemann*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 590 (1940).
[10] *H. Fredholm*, Zeit. anal. Chem. **104**, 400 (1936).
[11] *E. M. Chamot* and *C. W. Mason*, Handbook of Chemical Microscopy, and ed. vol. 1, John Wiley and Sons, New York, 1938.
[12] *Junius Larsen*, Thesis, Univ. of Colo. Studies **26**, 104 (1941).
[13] *E. M. Plein* and *B. T. Dewey*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **15**, 534 (1943).
[14] Official and Tentative Methods of Analysis, Assoc. Official Agric. Chem., 5 th ed., Washington, D. C., 1940.
[15] *A. Elek* and *H. Sobotka*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 501 (1926).
[16] *C. F. Poe* and *B. T. Dewey*, J. Amer. Chem. Assoc. **25**, 419 (1936).
[17] *C. F. Poe* and *Margaret Nalder*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 189 (1935).
[18] *E. A. Larsen* and *Harry Berman*, Microscopic Determination of Nonopaque Minerals, U. S. Dept. Interior, Geol. Survey Bull. 848, 1934.
[19] Organic Syntheses, Vol. XII, p. 58, John Wiley and Sons, New York, 1932.

Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikroskop.

(II. Mitteilung.)

Von

M. Brandstätter und **L. Kofler,** Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. Juli 1949.)

In einer früheren Mitteilung[1] haben wir darauf hingewiesen, daß man bei der *Rast*schen Molekulargewichtsbestimmung[2] das Schmelzen der letzten Kristalle unter dem Mikroskop wesentlich leichter und sicherer verfolgen kann als bei der üblichen Beobachtung mit freiem Auge oder mit der Lupe.

Hier soll über neue Erfahrungen und Erweiterungen der Arbeitsweise und über Beobachtungen berichtet werden, die in manchen Fällen auch für die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nach anderen Methoden von Bedeutung sein können.

Die mikroskopische Bestimmung wird entweder zwischen Deckglas und Objektträger oder in einem zugeschmolzenen Röhrchen durchgeführt.

Zwischen Deckglas und Objektträger.

Im allgemeinen arbeitet man unter dem Mikroskop[3] lieber mit Objektträger-Deckglas-Präparaten, weil sich hier die Vorgänge am besten verfolgen lassen. Leider ist bei Lösungsmitteln mit sehr starker Flüchtigkeit die Anwendung dieser Arbeitsweise erschwert oder unmöglich, da beim Erhitzen zwischen Deckglas und Objektträger durch Verflüchtigung des Lösungsmittels eine Konzentrationsänderung eintritt. Für die Molekulargewichtsbestimmung mit Campher läßt sich dieses Verfahren infolge der sehr großen Flüchtigkeit des Camphers daher nicht anwenden. Das gleiche gilt für andere Lösungsmittel mit sehr starker Flüchtigkeit. Von Lösungsmitteln, mit denen man die Molekulargewichtsbestimmung zwischen Objektträger und Deckglas durchführen kann, stand uns zur Zeit unserer ersten Mitteilung nur Bornyl-

chlorid zur Verfügung. Inzwischen konnten wir in derselben Weise auch Bestimmungen mit Camphen, Tetrabrommethan, Perylen, Exalton (Cyclopentadecanon) und 2,4,6-Trinitrotoluol durchführen. Die Arbeitsweise (Herstellung der mikroskopischen Präparate, das Einkitten usw.) ist dieselbe wie sie in der ersten Mitteilung für die Verwendung von Bornylchlorid beschrieben wurde. Bei Perylen, Exalton und 2,4,6-Trinitrotoluol ist die Doppelbrechung der Kristalle von Vorteil, weil sich hier das Schmelzen der letzten Kristalle in polarisiertem Licht zwischen gekreuzten Nikols besonders deutlich verfolgen läßt. Darüber wird weiter unten ausführlicher berichtet.

Im Kapillarröhrchen.

Das zugeschmolzene Kapillarröhrchen wird, wie in der ersten Mitteilung beschrieben, in die entsprechende Bohrung eines flachen Metallblockes eingeführt und auf dem Mikroheiztisch unter mikroskopischer Beobachtung erhitzt. Dabei haben wir ursprünglich das Mikroskop mit dem Mikroheiztisch gekippt, damit sich die Schmelze mit den letzten Campher-Kristallen im unteren Teil des Kapillarröhrchens ansammelt. *Ekborn*[4], der ebenfalls eine Molekulargewichtsbestimmung auf unserem Mikroheiztisch beschrieb, beläßt den Heiztisch und damit das Kapillarröhrchen in waagrechter Lage. Maßgebend für die Frage, ob man den Heiztisch kippen muß oder ob man ihn in der waagrechten Lage belassen kann, ist die Weite des Kapillarröhrchens. In engen Röhrchen wird die Schmelze kapillar festgehalten, in weiteren Röhrchen fließt sie bei waagrechter Lage auseinander. *Ekborn* verwendet Röhrchen mit 1 mm Durchmesser, wir benützten in unserer ersten Mitteilung Röhrchen, die entsprechend den Angaben von *Pregl-Roth*[5] am oberen Ende eine lichte Weite von 3 mm und am unteren Ende von 2 bis 2,5 mm aufweisen. Bei diesem Innendurchmesser ist ein Kippen des Heiztisches unerläßlich. Wir ziehen jetzt aber etwas engere, nicht konische Röhrchen mit ungefähr 1,8 mm Innendurchmesser vor, so daß wir jetzt ebenfalls auf das Kippen des Mikroheiztisches verzichten können. Für die mikroskopische Beobachtung ist es vorteilhaft, das Röhrchen unten so abzuschmelzen, daß der Boden immer annähernd eben ist. Damit die dabei entstehende Glasperle nicht in das Fenster des Metallblockes zu liegen kommt, ist die zur Aufnahme der Kapillare bestimmte Bohrung noch soweit über das Fenster hinaus fortgesetzt, daß die Glasperle hier Platz findet.

Ekborn[4] stellte vergleichende Versuche an, bei denen er einerseits den *Schmelzpunkt* und anderseits den *Erstarrungspunkt* für die Berechnung benützte. Dabei erhielt er beim Erstarrungspunkt etwas genauere Werte. Der Beginn des Erstarrens ist beim Campher und bei campherähnlichen Stoffen leichter zu erkennen als das Verschwinden der letzten Kristalle beim Schmelzen. Beim Erstarren treten in der Schmelze plötzlich zahl-

reiche sternförmige Kristalle auf, die rasch zu Kristallskeletten heranwachsen. Die Werte sind im allgemeinen ebenso gut reproduzierbar wie beim Schmelzpunkt, stimmen aber mit diesem nicht genau überein. Beim reinen Campher erfolgt das Schmelzen der letzten Kristallreste um 1 bis $1^1/_2°$ höher als das Auftreten der Kristalle beim Erstarren; bei Gemischen mit 10%igem Zusatz beträgt die Differenz zwischen Schmelzen und Erstarren in der Regel 2 bis $2^1/_2°$. Dabei muß man aber mit der Möglichkeit rechnen, daß trotz der großen Kristallisationsfreudigkeit des Camphers manche Beimengungen stärkere Unterkühlungen bewirken, z. B. bei Campher-α-Naphtholgemischen erhielten wir den Erstarrungspunkt 4 bis 6° tiefer als den Schmelzpunkt.

Praktisch führen wir die Bestimmung in folgender Weise durch: Zuerst wird das Lösungsmittel oder das Gemisch bei raschem Temperaturanstieg durchgeschmolzen, dann läßt man langsam abkühlen, etwa 1° pro Minute; dazu wird die Heizung nicht ganz ausgeschaltet, sondern nur der Regulierwiderstand entsprechend zurückgestellt. Die Temperatur des Auftretens der ersten Kristalle wird notiert. Dann wird wieder langsam angeheizt, $^1/_2$ bis 1° in der Minute, und die Schmelztemperatur der letzten Kristalle vermerkt. Anschließend wird in derselben Weise nochmals der Erstarrungs- und Schmelzpunkt bestimmt. Ist die Temperaturdifferenz zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt größer als 2 bis $2^1/_2°$, so ist beim Schmelz- oder Erstarrungspunkt ein Fehler unterlaufen oder es ist beim Erstarren eine größere Unterkühlung eingetreten. Wir halten das Bestimmen und Vergleichen des Schmelz- und Erstarrungspunktes als Kontrolle für vorteilhaft, zumal dieses Vorgehen kaum einen Zeitverlust verursacht. Für die Berechnung nehmen wir die Temperatur des Schmelzens der letzten Kristalle.

Rast[2] bezeichnete es als einen der wichtigsten Vorteile seiner Methode, daß es infolge der großen Moldepression des Camphers nicht notwendig ist, Thermometer mit einer 0,1°-Teilung zu verwenden, sondern daß Thermometer mit 1°-Teilung genügen. *Pregl-Roth*[5] empfiehlt Thermometer mit Teilung in 0,2°. Nach unseren Erfahrungen genügen die am Mikroheiztisch[3] befindlichen, in 1° geteilten Thermometer, bei denen man ohne Schwierigkeit $^1/_2°$ ablesen kann. Wenn trotzdem aus irgendeinem Grunde einmal Thermometer mit weitergehender Teilung erwünscht sind, können in unserem Mikroheiztisch Anschütz-Thermometer benützt werden, die in der Ausführung TLMG gut in die Bohrung des Mikroheiztisches passen. Bei vergleichenden Versuchen ergab sich, daß in der Genauigkeit der Ergebnisse kein Unterschied besteht zwischen der Verwendung der Anschütz- und der Original-Heiztischthermometer.

Beobachtung in polarisiertem Licht.

In dem Bestreben, die schmelzenden Kristallreste besser sichtbar zu machen, wurde schon wiederholt vorgeschlagen, die Beobachtung in polarisiertem Licht zwischen gekreuzten Polarisationselementen vor-

zunehmen. *Keller* und *Halban*[6] bringen bei der makroskopischen Versuchsanordnung und *Ekborn*[4] bei der Mikrobestimmung am Heiztischmikroskop Polarisationsfilter an. Selbstverständlich wäre die Verwendung von polarisiertem Licht, sowohl bei der makroskopischen als vor allem auch bei der mikroskopischen Beobachtung von wesentlichem Vorteil. Leider ist dies in den meisten Fällen nicht möglich, weil die Mehrzahl der Lösungsmittel einfachbrechend ist.

Der *Campher* tritt in *zwei enantiotropen Modifikationen* auf, von denen die Hochtemperaturform kubisch und daher nicht doppelbrechend ist. Der Umwandlungspunkt soll nach *Tammann*[7] in der Nähe des Schmelzpunktes liegen. Bei den zahlreichen von uns untersuchten Campherproben, sowohl natürlichen als synthetischen, liegt der Umwandlungspunkt viel tiefer, nämlich zwischen 80° und 125°. Das starke Schwanken des Umwandlungspunktes ist offenbar auf isomorphe Beimengungen zurückzuführen. Da bei den üblichen Campher-Präparaten der Umwandlungspunkt unter der Temperatur liegt, die für die Mol.-Gew.-Bestimmung in Betracht kommt, läßt sich die an sich so erwünschte Beobachtung in polarisiertem Licht nicht durchführen.

Das *Tetrabrommethan* (Fp. 93°) ist ebenfalls *enantiotrop dimorph* mit einer kubischen Hochtemperaturform. Da der Umwandlungspunkt hier bei 46,5°, also ungefähr 46° unter dem Schmelzpunkt liegt und da die Moldepression des Tetrabrommethans 46,7 beträgt, so wird hier je nach dem Mol. Gew. der zu prüfenden Substanz und je nach der Größe der Einwaage der Schmelzpunkt des Gemisches in manchen Fällen unter, in anderen über dem Umwandlungspunkt liegen; davon hängt es ab, ob die Beobachtung zwischen gekreuzten Nikols möglich ist oder nicht.

Substanz	Mikro-Fp. °C	Brechung
Perylen	276	doppelt
Borneol	204	einfach
Hexachloräthan	186	einfach
Campher	178	Mod. I doppelt Mod. II einfach Umwandlungspunkt ~ 80° bis 125°
Bornylchlorid	130	einfach
Tetrabrommethan	93	Mod. I doppelt Mod. II einfach Umwandlungspunkt 46,5°
2, 4, 6-Trinitrotoluol	82	doppelt
Cyclo-pentadecanon (Exalton)	65	doppelt
Camphen	49,5	einfach

Im vorstehenden sind die diesbezüglichen Daten für die uns derzeit zugänglichen von den im Schrifttum erwähnten Lösungsmitteln zusammen-

gestellt. Es ergibt sich daraus, daß unter 9 Lösungsmitteln nur 3 bei den in Betracht kommenden Temperaturen doppelbrechend sind. Bei den Lösungsmitteln, bei denen die Beobachtung in polarisiertem Licht möglich ist, wird man unter dem Mikroskop um so lieber davon Gebrauch machen, weil diese Arbeitsweise hier keinerlei Umstände macht.

Verwendung von Farbfiltern.

Beim Campher und bei campherähnlichen Substanzen ist es für die mikroskopische Beobachtung des Schmelzvorganges in der Regel vorteilhaft, stärker *abzublenden*. Beim Arbeiten im Kapillarröhrchen erscheinen aber beim Abblenden die Seiten des Röhrchens dunkel, wodurch die Beobachtung gestört wird. Nach unseren Erfahrungen ist es besser, weniger stark abzublenden, dafür aber ein Farbfilter, zweckmäßig ein *Blaufilter*, auf den Filterhalter des Mikroskops aufzulegen. Man kann mit einem Blaufilter für die Molekulargewichtsbestimmung auch einfache Mikroskope verwenden, die keine Irisblende besitzen.

Die Campherkristalle heben sich infolge geringer Differenz der Lichtbrechung an sich schon verhältnismäßig wenig von ihrer Schmelze ab. Wenn nun durch die gelöste Substanz die Lichtbrechung der Schmelze zufällig noch mehr den Campherkristallen angeglichen wird, so kann es vorkommen, daß die Lichtbrechung der überschüssigen Campherkristalle bei einer bestimmten Temperatur der Lichtbrechung der Schmelze so ähnlich wird, daß ein vorzeitiges Schmelzen der Kristalle vorgetäuscht werden kann. Die Gefahr von Irrtümern ist in solchen Fällen sowohl bei der makroskopischen als auch bei der mikroskopischen Arbeitsweise gegeben; unter dem Mikroskop lassen sich aber die Kristalle auch bei geringer Differenz der Lichtbrechung leichter erkennen als bei der makroskopischen Beobachtung. Da bei Temperatursteigerung die Lichtbrechung der Schmelze stärker abnimmt als die der Kristalle, treten die nur undeutlich sichtbaren Campherkristalle bei weiterem Temperaturanstieg meist wieder stärker hervor.

Molekülverbindung zwischen Lösungsmittel und Substanz.

Nach *Pregl-Roth*[5] erfährt die *Rast*sche Methode „Einschränkungen, wenn die Substanz mit dem Campher Verbindungen eingeht, wie z. B. mit Phenol, Salicylsäure, Salol u. a. m.“ Diese Angabe stützt sich auf *Le Fevre* und *Webb*[8] und *Le Fevre* und *Tidemann*[9]. Die englischen Autoren zogen den von *Rast* für Campher angegebenen *K*-Wert von 40 in Zweifel, weil das Diagramm, das *Rast* für seine Berechnung benützt habe, unrichtig sei. *Rast* hatte nach Angabe der Autoren seiner Berechnung das System Salol: Campher zugrunde gelegt und dazu das von *Ceille* angegebene Diagramm verwendet. Nach *Ceille* weist das System Salol : Campher ein einfaches Eutektikum auf, während *Le Fevre* und Mitarbeiter das Vorhandensein einer Molekülverbindung annehmen. In ihrer zweiten Arbeit anerkannten die englischen Autoren allerdings den *K*-Wert von *Rast* auf Grund ihrer neuerlichen Untersuchungen aus

Lösungen verschiedener anderer Stoffe in Campher. Dabei machten sie die Beobachtung, daß für Campher der aus Salicylsäuregemischen bestimmte K-Wert mit steigender Konzentration der Salicylsäure zunimmt. Dies war für die englischen Autoren der Anlaß zur Aufnahme des Zustandsdiagrammes der beiden Stoffe, das die Bildung einer Molekülverbindung annehmen ließ.

Wir haben nun aus den im Schrifttum zugänglichen Zweistoffsystemen des Camphers die K-Werte bei verschiedenen Konzentrationen berechnet, um zu sehen, ob jedesmal bei Vorliegen einer Molekülverbindung der K-Wert ansteigt und bei einfachen Diagrammen dies nicht der Fall ist. Da diese Diagramme von denselben Untersuchern stammen[10], erscheint ein gegenseitiger Vergleich derselben berechtigt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

System Campher mit:	Diagramm	% Campher	ber. K-Wert
Pyrogallol	Mol.-Verb.	93,1	37,4
		82,8	36,4
		74,4	37,2
Brenzkatechin	Mol.-Verb.	93,2	37,7
		84,7	39,6
		76,1	46,2
Hydrochinon	Eutekt.	92,3	36,9
		83,3	37,9
		77,3	41,4
o-Nitrophenol	Eutekt.	90,6	32,2
		80,3	31,2
		68,0	29,5
Pikrinsäure	Eutekt.	88,5	35,2
		80,1	39,9
		71,8	41,4
3,4-Dinitrophenol	Eutekt.	92,9	33,7
		81,5	34,0
		68,6	33,4

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß im einen Fall mit Molekülverbindungen (Brenzkatechin) ein Ansteigen des K-Wertes erfolgt, während im anderen Fall (Pyrogallol) der Wert mit steigender Konzentration ungefähr gleich bleibt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Beispielen mit einfachem Eutektikum, wo in zwei Fällen ein Ansteigen des K-Wertes zu beobachten ist. Bei den Fällen mit einfachem Eutektikum ist allerdings an die Möglichkeit zu denken, daß hier Molekülverbindungen auftreten, die im Zustandsdiagramm nicht erfaßt werden. Denn der Nachweis von Molekül-

verbindungen des Camphers ist schwierig, weil die Molekülverbindungen im Diagramm in der Regel durch ein sehr flaches Maximum und eine geringe Existenzbreite ausgezeichnet sind, was auf einen hohen Dissoziationsgrad hinweist.

Die praktischen Erfahrungen sprechen ebenfalls dafür, daß die Molekülverbindungen des Camphers nicht störend wirken. *Rast*[2] berechnete wie erwähnt aus dem System Campher: Salol den richtigen *K*-Wert des Camphers und *Lüdy-Tenger*[11] fand mit Campher als Lösungsmittel für Salol ein Molekulargewicht von 214,45 (berechnet 214). Wir erhielten für Salicylsäure ein Molekulargewicht von 142 (berechnet 138). Salol und Salicylsäure sind 2 von den 3 im Schrifttum[5] namentlich angeführten Beispielen für eine Einschränkung der *Rast*schen Methode, infolge von Molekülverbindungen. Bei anderen Lösungsmitteln, die weniger leicht zersetzliche Molekülverbindungen bilden, wären weitere Untersuchungen in dieser Richtung erwünscht.

Unlösliche Substanzen.

Im Schrifttum wird in der Regel nur kurz darauf hingewiesen, daß die Methode nicht anwendbar ist, wenn die Substanz in Campher (oder in einem anderen Lösungsmittel) unlöslich ist. Bei Substanzen, deren Schmelzpunkte über dem des Camphers liegen, ist es im allgemeinen nicht schwer zu erkennen, wenn beim Quirlen des Röhrchens in einem Bad knapp über der Schmelztemperatur des Camphers noch ungelöste Kristalle vorhanden sind. Anders ist es jedoch, wenn die Substanz unter dem Schmelzpunkt des Camphers schmilzt. Die in der Campherschmelze emulgierten Tröpfchen der Substanz werden bei der Beobachtung im Kapillarröhrchen mit freiem Auge leicht übersehen; bei der mikroskopischen Bestimmung werden diese Tröpfchen leichter erkannt, können aber unter Umständen auch hier der Beobachtung entgehen.

In Zweifelsfällen ist daher die zuverlässige *Prüfung der Löslichkeit im Kontaktpräparat*[3] zu empfehlen. Beim Campher und anderen Stoffen mit großer Flüchtigkeit ist die sonst übliche einfache Methode nicht anwendbar. Hier hat sich uns folgende Arbeitsweise bewährt. Man bringt eine etwas größere Menge Campher auf einen Objektträger, bedeckt mit einem Deckglas von 18 × 18 mm und legt das Präparat bei etwa 190° auf den Mikroheiztisch[3] oder auf die Heizbank[12], so daß der Campher rasch schmilzt. Beim raschen Abkühlen erhält man zwischen Deckglas und Objektträger einen Kristallfilm von rundlichem Umriß. Nun bringt man einige Körnchen der fraglichen Substanz X, deren Schmelzpunkt unter dem des Camphers liegt, an den Rand des Deckglases und legt das Präparat bei einer Temperatur etwas über dem Schmelzpunkt von X auf. Die Schmelze von X fließt dann unter das Deckglas und kommt dort in einem mehr oder weniger großen Bereich

mit dem Campher in Kontakt. Nun wird das Deckglas mit dem früher beschriebenen Mowitalkitt[1] oder besser mit einer „Schutzsubstanz" eingerahmt. Diese Schutzsubstanz soll sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht verflüchtigen, nicht zersetzen und auch mit dem Campher nicht mischen. Diese Bedingungen werden vom Mannit (Fp. 166°) erfüllt. Man bringt bei dem oben beschriebenen Objektträger-Deckglas-Präparat an die Deckglasränder so viel Mannit, daß nach dem Auflegen des Präparates auf den Heiztisch oder die Heizbank bei etwa 175° der ganze noch freie kapillare Spalt zwischen Deckglas und Objektträger von der Mannitschmelze ausgefüllt wird. Auf diese Weise ist das zu prüfende Kristallisat eingesperrt und man kann ohne Schwierigkeit das Verhalten der Kontaktzone zwischen dem Campher und der Substanz X beim Erhitzen beobachten. Nichtmischbarkeit verrät sich dadurch, daß in der Berührungszone keine oder nur eine geringe Depression auftritt und daß sich später in der Schmelze zwei flüssige Phasen voneinander abheben.

Für Substanzen, deren *Schmelzpunkt höher* liegt *als der des Camphers*, erwies sich eine andere Versuchsanordnung als geeignet. Einige Kriställchen von *X* werden zusammen mit einer wesentlich größeren Menge Campher zwischen Deckglas und Objektträger bei etwa 190° aufgelegt und nach dem Schmelzen des Camphers wieder abgekühlt. Wenn X in Campher nicht oder nur wenig löslich ist, sieht man dann die Kristalle von X in dem erstarrten Campher eingebettet. Bei vollständiger Unlöslichkeit sieht man beim Wiedererwärmen den Schmelzbeginn erst bei der Schmelztemperatur des Camphers; bei teilweiser Löslichkeit beginnt das Schmelzen schon früher (bei der eutektischen Temperatur); um die Kristalle herum schmelzen Höfe heraus. Bei größerer oder vollständiger Löslichkeit löst sich die ursprüngliche X-Substanz im geschmolzenen Campher vollständig auf und scheidet sich beim Abkühlen als Sekundärkristallisat über dem ganzen Campherfilm aus. Beim Erwärmen beobachtet man dann unter dem Mikroskop den Schmelzbeginn bei der eutektischen Temperatur.

Bei der Löslichkeitsprüfung von Lösungsmitteln mit tieferem Schmelzpunkt, z. B. Bornylchlorid, Tetrabrommethan, Exalton, Camphen und 2,4,6-Trinitrotoluol sind keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen gegen eine Verflüchtigung notwendig, so daß die Versuche mit einfachen Kontaktpräparaten durchgeführt werden können.

Leider zeigte es sich, daß im Falle der Nichtmischbarkeit einer Substanz in einem der für die Mol.-Gew.-Bestimmung verwendeten Lösungsmittel es nur verhältnismäßig selten gelingt, unter den im Schrifttum angegebenen Lösungsmitteln eines zu finden, in dem diese Substanz sich löst.

Wir haben eine größere Anzahl von Substanzen, die in Bornylchlorid nicht oder nur wenig löslich sind, auch mit Tetrabromkohlenstoff und

zum Teil auch mit Exalton und Camphen geprüft. Dabei zeigte sich, daß die in Bornylchlorid unlöslichen Stoffe mit wenigen Ausnahmen auch in den drei anderen Lösungsmitteln unlöslich sind. Diese Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei bei fehlender oder nur geringfügiger Löslichkeit, Mischungslücke (ML) und in den anderen Fällen Eutektikum (ET) vermerkt ist. Das Thiosinamin bildet mit Tetrabromkohlenstoff eine Molekülverbindung (MV). Die beim Exalton und Camphen mit — bezeichneten Gemische wurden nicht geprüft, weil diese beiden Lösungsmittel wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes für die drei ersten Substanzen nicht geeignet sind.

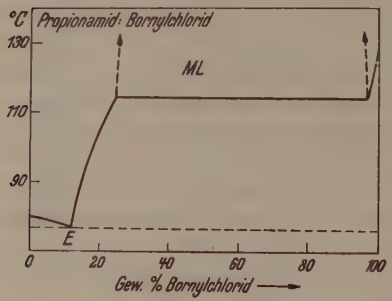

Abb. 1. Die flüssigen Phasen sind nicht in allen Verhältnissen mischbar.

Substanz	Lösungsmittel			
	Bornylchlorid	Tetrabrom-kohlenstoff	Exalton	Camphen
Novocainnitrat	ML	ML	—	—
Adonit	ML	ML	—	—
Sorbit	ML	ML	—	—
Traubensäuremethylester	ML	ET	ML	ML
Bromacetamid	ML	ML	ML	ML
Propionamid	ML	ET	ML	ML
Acetamid	ML	ML	ML	ML
Thiosinamin	ML	MV	ET	ML
Resorcin	ML	ML	ET	ML

In Abb. 1 ist das System Propionamid: Bornylchlorid als Beispiel von beschränkter Mischbarkeit wiedergegeben. Die Mischungslücke der flüssigen Phase erstreckt sich von 25 bis 97% Bornylchlorid.

Zusammenfassung.

Es wird über neue Erfahrungen und Erweiterungen der mikroskopischen Molekulargewichtsbestimmung und über Beobachtungen berichtet, die in manchen Fällen auch für das Arbeiten mit makroskopischen Methoden von Bedeutung sein können.

Die Voraussetzungen, unter denen die an sich vorteilhafte Beobachtung in polarisiertem Licht möglich ist, werden besprochen.

Beim Campher verursachen die bisher bekanntgewordenen Molekülverbindungen keine Störung der Molekulargewichtsbestimmung.

Wenn Zweifel an der Löslichkeit bestehen, läßt sich unter dem Mikroskop mit Hilfe der Kontaktmethode eine zuverlässige Löslichkeitsprüfung durchführen. Hierfür wird eine der starken Flüchtigkeit der meisten Lösungsmittel angepaßte Arbeitsweise beschrieben.

Literatur.

[1] *L. Kofler* und *M. Brandstätter*, Mikrochem. **33**, 20 (1947).
[2] *K. Rast*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922).
[3] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.
[4] *G. Ekborn*, Collectanea Pharmaceutica Suecica I (1946).
[5] *F. Pregl* und *H. Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse. Wien: Springer-Verlag. 1947.
[6] *H. Keller* und *H. v. Halban*, Helv. chim. Acta **27**, 1439 (1944).
[7] *G. Tammann*, Aggregatzustände. Braunschweig 1923.
[8] *Le Fevre* und *J. Webb*, J. chem. Soc. London **1931**, 1211.
[9] *Le Fevre* und *Tidemann*, J. chem. Soc. London **1931**, 1729.
[10] *R. Kremann*, und *Odelga*, Mh. Chem. **42**, 147 (1921).
[11] *F. Lüdy-Tenger*, Pharmac. Acta Helvetiae **22**, 460 (1947).
[12] *L. Kofler* und *W. Kofler*, Mikrochem. **34**, 374 (1949).

Über eine Heizbank zur raschen Bestimmung des Schmelzpunktes.

Von

Ludwig Kofler und Walter Kofler, Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. Juli 1949.)

Die hier beschriebene Heizbank dient zur raschen Prüfung des Verhaltens organischer Substanzen beim Erhitzen, vor allem zur Bestimmung von *Schmelzpunkten* und von *eutektischen Temperaturen*, ferner zur Feststellung des Vorhandenseins und des Verhaltens von *Kristallwasser*, zur Beobachtung von *Zersetzungsvorgängen* und zur Beurteilung der *Flüchtigkeit*. Sie ermöglicht dem organischen Chemiker in vielen Fällen die Vornahme orientierender Vorproben, die ihm häufig zeitraubende andere Untersuchungen ersparen und ihm Hinweise für das weitere Vorgehen geben.

Die Heizbank besteht aus einem 38 mm breiten und 370 mm langen Metallkörper, der auf der einen Seite elektrisch geheizt wird. Die Temperatur beträgt am linken Ende der Bank ungefähr 260° und fällt nach dem rechten Ende allmählich auf etwa 50° ab. Die Heizbank umfaßt demnach den *Temperaturbereich*, in dem die Schmelzpunkte der überwiegenden Zahl der organischen Substanzen liegen.

Der Metallkörper der Heizbank ist so beschaffen, daß der Temperaturabfall annähernd linear verläuft. Dies wird durch die Formgebung und durch die Verwendung von zweierlei Metallen mit verschiedener Leitfähigkeit erreicht. Die Oberfläche wird von einem durchgehenden Messingstreifen mit verchromter Oberfläche gebildet. Darunter befinden sich eng anliegend mehrere Streifen aus Aluminium (oder einem anderen Metall mit guter Wärmeleitfähigkeit, z. B. Kupfer), die in axialer Richtung verschieden lang sind. In einem kurzen Bereich bleibt das Messingblech ohne Aluminiumunterlage. Im unteren kühleren Teil der Heizbank sind wieder mehrere Aluminiumstreifen von verschiedener Länge eingefügt, um die Wärme abzuleiten.

Das Messingblech samt den anliegenden Aluminiumstreifen ist an beiden Enden der Heizbank rechtwinklig nach unten umgebogen und geht in die beiden Füße der Heizbank über. Im linken Fuß ist zwischen den nach unten umgebogenen Blechstreifen ein elektrischer Heizkörper angebracht.

Die Temperatur an der Oberfläche der Heizbank ist von den äußeren Bedingungen abhängig, vor allem von der Stromzufuhr und von der Raumtemperatur.

Die Stromzufuhr halten wir durch Vorschalten eines *Stabilisators* konstant. Wir verwenden dafür Eisenwasserstoffwiderstände, nach der Bauart von Prof. Dr. *L. Kahovec*, Graz, die für diesen Zweck (waagrechte Halterung) speziell entwickelt wurden und von der Firma

Heizbank, $^1/_5$ natürlicher Größe.

K. Bartelt, Graz, bezogen werden. Diese Widerstände haben eine röhrenförmige Gestalt und werden an der Rückseite der Heizbank unter einem perforierten Schutzblech befestigt.

Den normalen *Schwankungen der Raumtemperatur* (zwischen 14 und 26° C) trägt die an der Vorderseite der Heizbank angebrachte Temperaturskala samt der dazugehörigen Ablesevorrichtung Rechnung. Der Einfluß der Raumtemperatur ist im linken heißen Teil der Heizbank geringer als im rechten kühleren Teil. Infolgedessen kann eine einfache Temperaturskala nur für eine bestimmte Raumtemperatur richtige Werte anzeigen. Aus diesem Grund sind an der Skala nicht Temperaturpunkte, sondern *Temperaturlinien* angebracht. Jede Linie entspricht einer bestimmten Temperatur auf der Oberfläche der Heizbank in Abhängigkeit von der Raumtemperatur. Zur Aufnahme dieser Skala wird die Heizbank mit einer Anzahl von Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt nacheinander bei verschiedenen Raumtemperaturen geprüft. Im oberen Teil der etwa 40 mm breiten Skala sind die Werte eingetragen, die man auf der Heizbank bei einer Raumtemperatur von 26° erhält, und weiter nach unten zu der Reihe nach die Werte bei niedrigeren

Raumtemperaturen bis herab auf 14°. Auf Grund der Werte, die mit ein und derselben Eichsubstanz erhalten werden, sind die zugehörigen Temperaturlinien ermittelt. Unter Verwendung einer größeren Anzahl von Substanzen ist durch Interpolation für den ganzen Temperaturbereich von 260 bis 50° eine Skala von Temperaturlinien im Abstand von 2 zu 2° eingezeichnet.

An dieser Skala ist eine *Ablesevorrichtung* angebracht, die aus einem entlang der ganzen Skala verschiebbaren Läufer mit Zeiger und Reiter besteht. Die Spitze des Zeigers zeigt auf die Oberfläche der Heizbank. An dem Teil des Läufers, der sich über der Skala befindet, ist ein Reiter angebracht, der am Läufer senkrecht zur Skala verschiebbar ist. Vor Benützung muß die Ablesevorrichtung entsprechend den jeweils herrschenden Bedingungen richtig eingestellt werden. Zu diesem Zweck wird eine Substanz mit bekanntem Schmelzpunkt, z. B. von 140°, unmittelbar auf die Heizbank aufgestreut. Dann wird der Läufer so eingestellt, daß der Zeiger auf die Grenze zwischen der geschmolzenen und der nicht geschmolzenen Substanz zeigt. Nun läßt man den Zeiger in dieser Lage und verschiebt den Reiter so, daß seine Spitze auf die 140°-Temperaturlinie der Skala zu stehen kommt. Damit ist dann die Heizbank geeicht. Wenn man jetzt bei einer Schmelzpunktbestimmung den Läufer so an der Skala verschiebt, daß der Zeiger auf die Grenze zwischen fester und flüssiger Phase zu stehen kommt, dann gibt die Reiterspitze auf der Skala die richtige Temperatur an. Das gilt so lange, als die äußeren Bedingungen, unter denen die Einstellung der Ablesevorrichtung erfolgte, weiterbestehen. Änderungen dieser Bedingungen machen eine neuerliche Eichung notwendig. Die Beobachtung der Schmelzvorgänge auf der Heizbank erfolgt am besten mittels einer Lupe.

Die *Genauigkeit* der auf der Heizbank durchgeführten Bestimmungen ist von der Sorgfalt abhängig, die man auf das Einstellen der Ablesevorrichtung verwendet. Es ist vorteilhaft, mehrere Eichsubstanzen zur Verfügung zu halten und im Bereich der Temperatur zu eichen, bei der man auf der Heizbank arbeiten will. Zum Eichen eignen sich u. a. die Substanzen, die weiter unten als Testsubstanzen für die Bestimmung der eutektischen Temperaturen angegeben sind.

Die Heizbank braucht nach dem Einschalten des Stromes ungefähr 40 Minuten, bis die höchste Temperatur erreicht ist. Wenn man die Heizbank öfter verwendet, empfiehlt es sich, sie längere Zeit oder auch den ganzen Tag eingeschaltet zu lassen. Der Stromverbrauch beträgt höchstens 150 Watt.

Der größte Vorteil des Arbeitens mit der Heizbank ist die *unvergleichliche Zeitersparnis*. Die Bestimmung eines Schmelzpunktes samt vorausgehender Einstellung der Ablesevorrichtung erfordert 1 bis 2 Minuten. Bei einer Substanz, bei der man keinerlei Anhaltspunkte über die Höhe des Schmelzpunktes hat, streut man einige Kriställchen in

den mittleren Bereichen der Heizbank auf, also etwa in den Thermometerbereichen zwischen 100 bis 140°, und sieht dann gleich, ob man nach links gegen den höheren oder nach rechts gegen den niedrigeren Temperaturbereich vorrücken muß. Die Schmelztemperatur liest man an der Stelle der Heizbank ab, wo sich nach einigen Sekunden die Grenze zwischen der festen und der flüssigen Phase einstellt. Im allgemeinen entsteht eine schärfere Grenze, wenn man nicht zu viel Substanz auflegt. Die benötigte *Substanzmenge* ist im allgemeinen von der gleichen Größenordnung wie bei der Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen.

Bei Substanzen, *die unter Zersetzung schmelzen*, beobachtet man auf der Heizbank häufig einen Schmelzpunkt, der höher liegt als die Angaben im Schrifttum. Dies ist auf die bekannte Tatsache zurückzuführen, daß die Zersetzungstemperaturen in hohem Grade vom *Erhitzungstempo* abhängig sind. Deshalb wird im Schrifttum darauf hingewiesen, daß die „Schmelzpunkte" zersetzlicher Substanzen nur vergleichbar sind, wenn bei den Bestimmungen der Temperaturanstieg mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgte. Als besser reproduzierbar gelten im allgemeinen die bei raschem Temperaturanstieg beobachteten Werte. Beim Schmelzen auf der Heizbank wird die Substanz viel rascher auf die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur gebracht als bei jeder anderen Schmelzpunktbestimmung. Infolgedessen ist auf der Heizbank die *Reproduzierbarkeit der Schmelztemperaturen zersetzlicher Substanzen eine bessere* als bei anderen Methoden.

Bei einer unzersetzt schmelzenden Substanz ist der Schmelzvorgang schon nach einigen Sekunden beendigt, worauf sich zwischen fester und flüssiger Phase eine scharfe Grenze einstellt, die sich nicht mehr verschiebt. Bei zersetzlichen Substanzen hingegen bleibt nach dem ersten Schmelzen die Grenze zwischen flüssiger und fester Substanz nicht stehen, sondern rückt allmählich in der Richtung der niedrigeren Temperaturen vor. Zur Erzielung einer guten Reproduzierbarkeit lesen wir daher hier die Schmelzpunkte schon etwa 10 Sekunden nach dem Aufstreuen der Substanz ab. Dem vorrückenden Schmelzen geht oft eine Verfärbung der Substanz voraus. Die Begleiterscheinungen, Art der Verfärbung, Geschwindigkeit des Vorrückens der Schmelzgrenze und das Intervall zwischen der Temperatur, bei der zuerst die Schmelzgrenze auftrat, und jener, wo sie dann zum Stillstand kommt, ist von Substanz zu Substanz verschieden.

Bei *Hydraten* macht sich auf der Heizbank das Vorhandensein des Kristallwassers in verschiedener Weise bemerkbar. Viele Hydrate schmelzen, wenn sie über einer bestimmten Temperatur aufgelegt werden, als Hydrat und erstarren dann nach dem Verdampfen des Wassers als wasserfreie Substanz. Unterhalb der Schmelztemperatur des Hydrates be-

obachtet man nach dem Aufstreuen oft eine Trübung der Hydratkristalle als Folge des Entweichens des Kristallwassers. Diese Erscheinung erfolgt bei vielen Hydraten innerhalb eines verhältnismäßig weiten Temperaturintervalls. Im oberen Bereich dieses Intervalls erscheint die Trübung unmittelbar nach dem Aufbringen der Kristalle auf die Heizbank, im unteren Bereich erst allmählich. Ein scharfer Schmelzpunkt des Hydrates läßt sich in der Regel nicht feststellen; die Schmelztemperatur ist unter anderem von der Größe der Kristalle und von der verwendeten Substanzmenge abhängig. Man sieht nicht selten nebeneinander die einen Kristalle schmelzen und die anderen trüb werden, so wie man dies auch auf dem Mikroheiztisch unter dem Mikroskop beobachten kann.

Das Oxalsäurehydrat z. B. schmilzt beim Aufstreuen auf eine Temperatur über ~ 140° sofort vollständig durch, um dann nach dem Verdampfen des Kristallwassers wieder zu erstarren. Zwischen ~ 140° und 125° erfolgt teilweise Schmelzen, teilweise Entweichen des Kristallwassers unter Trübung der Kristalle. Zwischen ~ 125 und 65° erfolgt nach dem Aufbringen der Kristalle sofortige und unter 65° allmähliche Trübung.

Das Entweichen des Wassers aus dem Schmelztropfen des Hydrats erfolgt oft unter *Bläschenbildung* und „*Kochen*". Bei der Oxalsäure bläht sich der ganze Schmelztropfen zu einer hohlen Blase auf, die dann trüb erstarrt. Manche Hydrate *hüpfen* nach dem Aufstreuen auf die Heizbank, z. B. das Phloroglucin bei Temperaturen über ~ 120°.

Nach dem Vertreiben des Kristallwassers kann man anschließend den *Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz* bestimmen.

Bei pulverförmigen Substanzen geht das Entweichen des Kristallwassers ohne deutlich sichtbare Trübung einher. Hier kann man das Kristallwasser in anderer Weise zur Anschauung bringen. Man bettet eine kleine Menge der Substanz zwischen Deckglas und Objektträger in *Paraffinöl* ein und sieht dann auf der Heizbank etwa vorhandenes Kristallwasser unter lebhafter Gasblasenbildung entweichen, dies erfolgt z. B. beim Phloroglucin bei Temperaturen über 90° und bei Morphinbase über 120°.

Flüchtige Substanzen sublimieren bei der Schmelzpunktbestimmung von der Heizbank weg. Trotzdem läßt sich auch von leicht flüchtigen Substanzen der Schmelzpunkt bestimmen, weil auf der Heizbank die meisten Substanzen die Schmelztemperatur erreichen, bevor sie weggsublimiert sind. Nur ganz besonders leicht flüchtige Substanzen verflüchtigen sich auf der Heizbank, ohne vorher zu schmelzen, z. B. Hexachloräthan und Borneol.

Zur Bestimmung des *Mischschmelzpunktes* trägt man eine Mischung der beiden Substanzen auf die Heizbank auf und achtet darauf, ob die Grenze zwischen geschmolzener und ungeschmolzener Substanz bei derselben Temperatur liegt wie bei den zwei Einzelsubstanzen und ob

der Schmelzpunkt der Mischung scharf ist. Zum unmittelbaren Vergleich kann man die Einzelsubstanzen und die Mischung nebeneinander auf die Heizbank aufbringen und beobachten.

Auf der Heizbank lassen sich auch *eutektische Temperaturen* bestimmen. Man mischt zur Probe ungefähr die gleiche Menge einer geeigneten Testsubstanz und beobachtet dann auf der Heizbank, bis zu welcher Temperatur herab das Gemisch feucht wird. Wir benützen die eutektischen Temperaturen seit einigen Jahren als einfaches Hilfsmittel zur Identifizierung organischer Substanzen. In unseren etwas mehr als 1000 Substanzen umfassenden *Tabellen*[1] sind neben den Schmelzpunkten und der Lichtbrechung bei jeder Substanz die eutektischen Temperaturen mit je zwei Testsubstanzen angegeben. Die Werte dieser Tabellen wurden auf unserem Mikroheiztisch[1] unter dem Mikroskop bestimmt. Dabei wird während des Temperaturanstieges auf den Beginn des Schmelzens geachtet.

Auf der Heizbank erhält man in der Regel dieselben Werte wie auf dem Mikroheiztisch, so daß man also die in unseren Tabellen angegebenen eutektischen Temperaturen auch für das Arbeiten auf der Heizbank heranziehen kann.

In diesen Tabellen sind bei allen Substanzen je zwei eutektische Temperaturen angegeben, wobei folgende *Testsubstanzen* benützt werden:

Für Substanzen mit Schmelzpunkten zwischen	Testsubstanzen
20 bis 100°	Azobenzol (Fp. 68°), Benzil (Fp. 95°)
100 „ 120°	Benzil, Acetanilid (Fp. 115°)
120 „ 140°	Acetanilid, Phenacetin (Fp. 135°)
140 „ 170°	Phenacetin, Benzanilid (Fp. 163°)
170 „ 190°	Benzanilid, Salophen (Acetyl-p-aminosalol) (Fp. 190°)
190 „ 340°	Salophen, Dicyandiamid (Fp. 210°)

Wenn man die Heizbank zur Identifizierung organischer Substanzen benützen will, ist es zweckmäßig, diese Testsubstanzen vorrätig zu halten. Infolge ihres scharfen Schmelzpunktes eignen sie sich auch als *Eichsubstanzen* zum genauen Einstellen der Ablesevorrichtung.

Nach den bisherigen Erfahrungen kann über den *Vergleich des neuen Gerätes* mit der Schmelzpunktbestimmung im *Kapillarröhrchen* und auf dem *Mikroheiztisch* folgendes gesagt werden. Wenn es sich einzig und allein um die Ermittlung der Schmelztemperatur handelt, wird die Heizbank in den meisten Fällen beide Verfahren ersetzen können und ihnen infolge der großen Zeitersparnis vorzuziehen sein. Da man Begleiterscheinungen des Schmelzens, wie Zersetzung, Verhalten des Kristallwassers und Flüchtigkeit auf der Heizbank genauer verfolgen kann als im Kapillarröhrchen, so wird auch aus diesem Grunde die Bestimmung auf der Heiz-

bank dem Kapillarröhrchen überlegen sein. Bei sehr flüchtigen Substanzen und in Fällen, bei denen eine Bestimmung des Schmelzpunktes im Vakuum oder in einem indifferenten Gas durchgeführt werden soll, kann die Heizbank das Kapillarröhrchen nicht ersetzen.

Wenn man die mikroskopische Schmelzpunktbestimmung nur durchführt, um die Höhe des Schmelzpunktes zu ermitteln, so kann man bei ausreichender Substanzmenge den gleichen Zweck in der Regel auch auf der Heizbank erreichen. Die wichtigsten Vorteile der mikroskopischen Arbeitsweise jedoch vermag die Heizbank nicht zu bieten, nämlich die Möglichkeit, das Verhalten jedes kleinsten Kriställchens vor, bei und nach dem Schmelzen zu beobachten und die hierbei auftretenden mannigfachen Erscheinungen zu verfolgen. Zudem dient der Mikroheiztisch nicht nur zur Schmelzpunktbestimmung als solcher, sondern in der verschiedensten Weise zum genauen Studium des Verhaltens organischer Stoffe und Stoffgemische bei Temperaturveränderungen, zur Bestimmung der Lichtbrechung, für Polymorphieuntersuchungen, zur Mikrothermoanalyse, Molekulargewichtsbestimmung usw.

Vorteilhaft ist die Verwendung der Heizbank *neben dem Heiztisch-Mikroskop*, z. B. um sich rasch über die Höhe eines Schmelzpunktes zu orientieren, um Präparate beispielsweise bei Polymorphieuntersuchungen zwischen Deckglas und Objektträger bei der jeweils notwendigen Temperatur durchzuschmelzen, ferner zur Herstellung von Kontaktpräparaten usw. Man erspart sich durch die Heranziehung der Heizbank als „Vorwärmer" häufig zeitraubendes Auf- und Abgehen der Temperatur des Mikroheiztisches.

Die Heizbank wird ebenso wie der Original-Kofler-Mikroheiztisch von den Optischen Werken C. Reichert, Wien XVII., Hernalser Hauptstraße 219, vertrieben. Diese erzeugen auch ein besonderes Heiztisch-Mikroskop RCH.

Zusammenfassung.

Die Heizbank besteht im wesentlichen aus einem bandförmigen Metallkörper, der auf der einen Seite unter Vorschaltung eines Stabilisators elektrisch geheizt wird. Der Metallkörper ist durch seine Formgebung und durch die Verwendung von zweierlei Metallen so gestaltet, daß der Temperaturabfall von $\sim 260°$ auf $\sim 50°$ annähernd linear erfolgt.

Zur Temperaturablesung dient eine an der Heizbank angebrachte Skala mit einer Ablesevorrichtung. Um genaue Werte zu erzielen, wird mit Rücksicht auf den Einfluß der verschiedenen Raumtemperaturen die Ablesevorrichtung vor oder nach jeder Bestimmung mit einer Substanz von bekanntem Schmelzpunkt eingestellt. Man erhält dadurch korrigierte Werte. Eine Schmelzpunktbestimmung einschließlich der Einstellung der Ablesevorrichtung erfordert nur 1 bis 2 Minuten Zeit.

Die Heizbank dient zur raschen Prüfung des Verhaltens organischer Substanzen beim Erhitzen vor allem zur Bestimmung von Schmelzpunkten und von eutektischen Temperaturen, ferner zur Feststellung des Vorhandenseins und des Verhaltens von Kristallwasser, zur Beobachtung von Zersetzungsvorgängen und zur Beurteilung der Flüchtigkeit.

Die Heizbank ist in den meisten Fällen der Bestimmung des Schmelzpunktes im Kapillarröhrchen überlegen. Den Mikroheiztisch kann die Heizbank nicht ersetzen; sie kann aber als „Vorwärmer" beim Arbeiten mit dem Heiztischmikroskop gute Dienste leisten und viel Zeit ersparen.

Literatur.

[1] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

Zur Reingewinnung von Substanzen durch Teilverflüssigung und Warmabsaugen.

Von

Josef Lindner, Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Juli 1949.)

Vorbemerkungen.

In einer Reihe weiter zurückliegender Arbeiten[1] hat mir zur Isolierung und Reingewinnung schwer trennbarer organischer Substanzen ein besonderer Vorgang, beruhend auf teilweisem Schmelzen in Berührung mit porösem Ton, wertvolle Dienste geleistet. Grundlagen und Ausführung der Methode, in den früheren Arbeiten kurz angeführt und kaum beachtet, sind im Jahre 1941 in einer besonderen Abhandlung[2] beschrieben und erläutert worden. Herr Professor *L. Kofler* hat das Verfahren, in mündlicher Aussprache darauf aufmerksam gemacht, schon vor dem Erscheinen der letzteren Abhandlung aufgegriffen und in einer Arbeit[3] mit *R. Wannenmacher* auf eine seinen Arbeitsbehelfen angepaßte Ausführungsform gebracht. Die Methode dient, wofür sie sich von Anfang besonders zu eignen versprach, in diesem Falle zur Reinigung kleiner Substanzmengen zum Zwecke der Schmelzpunktbestimmungen im Rahmen seines Verfahrens zur Identifizierung von Substanzen und ist von *L.* und *A. Kofler* auch unter Hervorhebung ihrer Bedeutung in ihre anerkannte Monographie[4] über „Mikromethoden" aufgenommen worden. Die Herkunft des Absaugvorganges betreffend, führen *L.* und *A. Kofler* an erster Stelle Trennung von Substanzen durch *J. v. Braun*, *W. Gmelin* und *A. Schultheiß*[5] an, die jener *J. Lindner*s vorangehend mit dieser als gleichartig aufgefaßt wird. Die von mir angenommene Ursprünglichkeit meiner Methode erscheint durch die Gleichstellung in Frage gestellt.

Der Trennungsvorgang *J. v. Braun*s und seiner Mitarbeiter, im experimentellen Teil einer Arbeit mit organischem Titel angeführt, war der Beachtung entgangen und hat in meinen Arbeiten wie auch in jener von *L. Kofler* und

R. Wannenmacher keine Erwähnung gefunden. Ein Anlaß hiezu wäre indessen nur im Interesse der Kritik vorgelegen. In Anbetracht der vielfachen Verwendung porösen Tons zum Absaugen flüssiger Begleitstoffe war bei der Abfassung obiger Abhandlung[2] sehr wohl mit der Möglichkeit ähnlicher Anwendungsweisen im einen oder anderen Falle der chemischen Praxis gerechnet worden. Eine Sichtung der Originalliteratur nach solchen Fällen konnte jedoch nicht erwogen werden. Lehr- und Handbücher methodischer Richtung wiesen keine Anhaltspunkte der gesuchten Art auf, wie überhaupt die Verwendung von Tonplatten und -tellern in solchen Werken kaum behandelt wird. In diesem Umstand konnte schon an sich eine Berechtigung zur Veröffentlichung des praktisch erprobten Verfahrens erblickt werden. Festzuhalten ist dabei, daß ein Absaugen bei erhöhter Temperatur aus diesem letzteren Grunde noch nicht einem Vorgang im Sinne der vorerwähnten Methode gleichkommen muß.

Das neuerliche Eingehen auf die Frage erfolgt in der Absicht, die in der Gleichstellung zweier verschiedener Vorgänge zur Geltung kommenden Unklarheiten aufzuzeigen und das Wesentliche, worauf es im Reinigungsvorgang tatsächlich ankommt, an der eigenen Arbeitsweise und an der abweichenden *J. v. Braun*s und seiner Mitarbeiter unmißverständlich hervortreten zu lassen.

Hervorgegangen ist meine Methode, erstmals am Falle des β-Naphthochinaldins,[6] nach zeitraubenden Versuchen durch Umkristallisieren der freien Base und der Salze zu einer Reinsubstanz zu gelangen, aus der Überlegung, ob sich das Ziel nicht durch Auswertung der in der Schmelzpunktkapillare stets wieder einsetzenden Scheidung in Fest und Flüssig erreichen ließe. Der zweite Schritt war naheliegend der, die Substanz auf Tonscherben verteilt zum beginnenden und fortschreitenden Schmelzen zu erwärmen. Als wesentlich für den Vorgang der Reinigung galt von Anfang die restlose Fortwaschung[6, 2] der verflüssigten Begleitsubstanz durch verflüssigte Anteile der Hauptsubstanz. Wesentlich war daher auch die Erwärmung über den Schmelzbeginn hinaus bis mehr oder weniger nahe an den Schmelzpunkt der Reinsubstanz. In Anlehnung an die Schmelzpunktbestimmungen wurde die Substanz anfangs offen auf Tonscherben aufgetragen, für die Beobachtung sichtbar in weiten Proberöhren untergebracht und in einem Becherglas mit durchsichtiger Flüssigkeit erwärmt, später wurde nach Angabe in der Abhandlung von 1941 vorgegangen. Einfacher zu handhaben war insbesondere Filtrierpapier als poröses Material und eine stufenweise höhere Erwärmung zwischen zwei Aluminiumblöcken, wie auch *L. Kofler* mit *R. Wannenmacher* unabhängig zur Benützung von Filtrierpapier gelangt ist, aber unter Verwertung seines Heiztisches zur Erwärmung.

v. Braun, Gmelin und *Schultheiß* wenden ihren Trennungsvorgang auf das Stoffpaar 2-Äthyl- und 2,3-Dimethyl-cinchoninsäuremethylester an, in die sie das primär erhaltene Gemisch der freien Säuren zum Zwecke der Trennung überführten. Ihre Angaben über die Durchführung lauten

wörtlich: „Wenn man aber die rohe ..... Cinchoninsäure in das Silbersalz verwandelt und dieses mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden auf dem Wasserbad behandelt, so erhält man einen festen Methylester von der Zusammensetzung $C_{13}H_{13}O_2N$, der ganz unscharf von 37° bis 95° schmilzt und in unerwartet einfacher Weise eine Trennung in zwei Komponenten gestattet: man braucht ihn bloß kurze Zeit auf porösem Ton auf 40° zu erwärmen. Der schneeweiße Rückstand schmilzt bei 120 bis 121°, hat natürlich auch die Zusammensetzung $C_{13}H_{13}O_2N$ ....." Ferner: „Der bei 40° in Ton gehende Teil des Methylesters wird mit Äther ausgezogen, siedet unter 13 mm bei 176 bis 178°, erstarrt zu einer scharf bei 38° schmelzenden Kristallmasse und besitzt natürlich auch die Zusammensetzung $C_{13}H_{13}O_2N$."

Es muß zur Rechtfertigung der drei Autoren festgestellt werden, daß sie die einfache Trennbarkeit als einen besonderen Fall betrachten und darin keine allgemein anwendbare Methode erblicken, doch sollen nach ihrer Wiedergabe offenbar beide Komponenten nach dem einfachen Vorgang als Reinsubstanzen vorliegen. Diese Annahme mußte bei Kenntnis der im Absaugvorgang obwaltenden Verhältnisse und nach den Darlegungen meiner von *L.* und *A. Kofler* nicht angeführten Abhandlung[2] von 1941 hinsichtlich beider Substanzen bezweifelt werden. Einer derartigen Beurteilung könnte indessen anderseits der Rang der Forschungsstätte *J. v. Brauns* entgegengehalten werden, wie auch der Umstand, daß die beiden Methylester laut Angabe im einen Fall bei der Entmethylierung und Entcarboxylierung das richtige 2,3-Dimethylchinolin, im anderen Fall bei Entmethylierung die richtige 2-Äthylcinchoninsäure lieferten. Zur zuverlässigen Entscheidung und Beantwortung der Fragen mußte auf das Gemisch der beiden Methylester zurückgegriffen und die Trennung unter Verwertung der gewonnenen Einblicke experimentell wiederholt werden. Der Plan gliedert sich nach der verschiedenen Rolle der beiden Substanzen in zwei Aufgaben.

Versuche.

Die Synthese des Estergemisches führte nach *W. Pfitzinger*[7] vom Isatin und Methyläthylketon ausgehend zum Gemisch der Äthyl- und Dimethyl-cinchoninsäure und von diesem nach *J. v. Braun* und Mitarbeitern[5] über die Silbersalze zum 2-Äthylcinchoninsäuremethylester (im folgenden Substanz A) und 2,3-Dimethylcinchoninsäuremethylester (Substanz B). Über die Synthese soll an zuständiger Stelle berichtet werden.

Das Estergemisch wurde, wie auch von den vorgenannten Autoren angegeben, in Form einer Kristallmasse erhalten, doch wurde der Temperaturbereich des Schmelzens noch etwas breiter gefunden, deutliche Verflüssigung von 35° aufwärts, vollständige Verflüssigung meist erst

über 100°, selbst erst gegen 120°. Diese hohe Temperatur rührte in deutlich ersichtlicher Weise von Entmischung her, indem sich die festen Teilchen der hochschmelzenden Substanz B in der Schmelzpunktkapillare zu Boden setzten. Durch Vakuumdestillation der Mischung, bei der das rasch erstarrende Destillat in einer Proberöhre aufgefangen wurde, wurde das Produkt in Form eines langen Zylinders erhalten. Schmelzpunktbestimmungen mit Substanz aus verschiedener Höhe des Zylinders ergaben unveränderte Temperaturbereiche ohne wesentlichen Unterschied, etwa 35° bis 115°. Es konnte damit wie erwartet als erwiesen gelten, daß eine Trennung der Isomeren durch fraktionierte Destillation nicht ohne weiteres erreicht werden kann.

Zur Vornahme der Absaugversuche wurden, um eine ausgiebige Wirkung zu erzielen, geringe Mengen der Substanz in dünner Schicht zwischen zwei Tonscherben eingepreßt und gemäß den Versuchen mit Diphenylamin und Diphenyl in der Abhandlung von 1941 erwärmt. Die Ergebnisse zeigten mit diesen die zu erwartende Übereinstimmung. Bei 40° auf dem Ton fest zurückgebliebene Substanz zeigte in der Schmelzpunktkapillare beginnendes Schmelzen bei etwa 110 bis 115°, vollständige Verflüssigung bei 120 bis 121°. Nach gleicher Vorbehandlung bei 98° und bei 116 bis 117° wurden in engerem Bereich liegende Schmelztemperaturen von 120 bis 122° bzw. 122 bis 123° festgestellt. Steigerung der Temperatur auf 119 bis 120° bei Berührung mit Ton führte vollständiges Aufsaugen der Substanz herbei. Auch hier zeigt sich die in der früheren Abhandlung festgestellte Erscheinung, daß schon Absaugen bei mäßiger Wärme eine sprunghafte Erhöhung der Schmelztemperatur herbeiführt. Eine Erhöhung auf 120 bis 121° durch Absaugen bei 40° nach *v. Braun* und Mitarbeitern konnte jedoch bei wiederholten Versuchen nicht beobachtet werden, um so auffälliger, weil jene das Absaugen mit beträchtlichen, für eine Vakuumdestillation reichenden Mengen ausgeführt hatten.

Dieser Methylester (B) ist nach der Abtrennung des leichtschmelzenden Anteils in einfacher Weise der Reinigung durch Umkristallisieren zugänglich und wurde aus Petroläther mit einem Schmelzpunkt von 122 bis 123° erhalten, 0,5° höher als Pikrinsäure. Sublimation der Verbindung führte keine weitere Erhöhung herbei. Bei 116 bis 117° auf Ton behandelte Substanz kann nach dem Vergleich als praktisch vollständig rein betrachtet werden. Die Substanz von *v. Braun* und Mitarbeitern würde diesem Reinheitsgrade nahekommen. Es wäre möglicherweise berechtigt anzunehmen, daß sich die Schmelzpunktangabe der Genannten nicht auf das unmittelbar durch Absaugen erhaltene Produkt bezieht, sondern auf ein solches, das eben mit Rücksicht auf den unscharfen Schmelzpunkt auch noch in normaler Weise umkristallisiert worden war. Unabhängig von dieser Auffassung hat das Absaugen bei

40°, demnach nahe der unteren Grenze des Schmelzvorganges, keine vollkommene Reinigung, wie zur Vornahme der Schmelzpunktbestimmung erforderlich, bewirkt. Eine vollkommene Wirkung ist auch nicht vorauszusehen, weil der Vorgang der Abtrennung eines Bodenkörpers durch Filtration ohne folgendes Waschen gleichkommt (vgl. Seite 383 und Abhandlung von 1941).

Die bei 40° in den Ton gegangene Substanz soll nach *v. Braun* und Mitarbeitern einheitlicher Methylester A sein. Dieses Verhalten hätte Unlöslichkeit des Esters B in flüssigem A zur Voraussetzung, während doch die fortschreitende Verflüssigung der ursprünglichen Mischung bei Temperatursteigerung offenbar als fortschreitende Auflösung von B in A auszulegen ist. Nimmt man den Beginn des Schmelzens bei 37° an, so müßte der bei 40° verflüssigte Teil, einfache Verhältnisse im Sinne der Abhandlung von 1941 vorausgesetzt, annähernd die eutektische Mischung beider Komponenten darstellen, was auch dem angeblich scharfen Schmelzpunkt von 38° hinreichend entspräche. Der Vorgang würde damit auf ein Absaugen der eutektischen Schmelze hinauslaufen, wieder einer Filtration ohne Waschen entsprechend.

Der Übergang zu Temperaturen von 98° bzw. 116 bis 117° nach dem von mir gewählten Vorgang läßt unter Mitwirkung der dem B noch anhaftenden Reste von A Schmelzen auftreten, die verflüssigtes B in höherem als im eutektischen Verhältnis enthalten und um so mehr ein vollständiges Übergehen von A in den Ton bewirken, demnach zu einheitlichem festem B führen. Die Richtigkeit des Überganges zu höheren, über den Schmelzbeginn der vorliegenden Mischung hinausgehenden Temperaturen wurde offenbar von *L. Kofler* und *R. Wannenmacher* bestätigt und ist von ihnen in ihre Arbeitsvorschrift aufgenommen worden, doch scheinen sie ihm keine wesentliche Bedeutung zuzuschreiben.

Zur Gewinnung des tief schmelzenden Anteils des Estergemisches für den Zweck der weiteren Verarbeitung habe ich, um das Ausziehen von Tonplatten mit Äther zu umgehen, das Absaugen in Glasfiltergeräten vorgenommen, die in Form einer einfachen, dicht schließenden Apparatur in ein großes Becherglas mit Wasser eingebaut waren. Erwärmt habe ich nicht auf 40°, sondern auf 37,5°, um der mutmaßlichen eutektischen Temperatur näherzukommen. Bei Steigerung der Temperatur bis 98° konnten noch merkliche Mengen verflüssigten Produkts abgesaugt werden, die gesondert aufgefangen wurden.

Das Absaugen mit der Pumpe wurde nach Ansammlung von Flüssigkeit durch rasches Ansaugen bewirkt und mehrmals wiederholt. Dauerndes Saugen wurde vermieden, um einer merklichen Temperaturerniedrigung durch den Luftstrom vorzubeugen. Im ganzen erweist sich der Gebrauch von Glasfiltern mit jenem von Tonplatten als nicht ganz gleichbedeutend.

Das bei 37,5° erhaltene „Filtrat" erstarrte langsam zu einer Kristallmasse, die nicht die zu erwartende Übereinstimmung mit den Angaben

*J. v. Braun*s und seiner Mitarbeiter zeigte. Die Substanzen begannen merklich tiefer zu schmelzen, bei zwei von Anfang an unabhängig hergestellten Präparaten im einen Fall schon unter 30°, im anderen wenig über 30°. Dieser Unterschied ließ die Gegenwart eines Nebenproduktes vermuten, das bei *v. Braun* und Mitarbeitern nicht in merklichen Mengen aufgetreten war. Seine Wirkung konnte durch Abpressen auf Ton bei Zimmertemperatur weitgehend behoben werden, doch trat merkliches Schmelzen noch bei etwa 33 bis 35° ein. Ein deutlicher Abschluß des Schmelzens lag bei etwa 39 bis 40°, doch so, daß in der Schmelze noch Kriställchen bestehen blieben, die sich erst im Bereich von 60 bis etwa 80° lösten und deutlich als Teilchen der Substanz B erkennen ließen. Die Anteile von B, die bei 37,5° infolge der längeren und innigeren Berührung mit A entsprechend dem Lösungsgleichgewicht in die Schmelze übergegangen waren, blieben bei der rascher verlaufenden Schmelzpunktbestimmung und infolge von Entmischung zum Teil ungelöst. Die Aufklärung und Verarbeitung dieser Substanzen gestaltete sich umständlich und kann nur in den wesentlichen Zügen, die zum Ziele führten, wiedergegeben werden.

Bei der Aufgabe, den Methylester A zu isolieren, wurde im Sinne der gesamten Arbeit der Absaugmethode ein besonderes Interesse zugewendet. Die Methode konnte, weil nach Absonderung der überschüssigen Menge von B wenigstens angenähert das eutektische Verhältnis bestehen mußte, für die zweite Substanz nur zur Anwendung kommen, wenn auf anderem Wege eine Änderung des Mischungsverhältnisses im angemessenen Sinne zu erreichen war. Auf solchem Wege ist in einer früheren Arbeit[8] der Nachweis und die Reingewinnung von 5,6-Trimethylenchinaldin neben weitaus überwiegenden Mengen von 6,7-Trimethylenchinaldin gelungen, damals indem eine große Zahl vorhandener Mutterlaugenrückstände von ergebnislosen Trennungsversuchen dem Absaugverfahren unterworfen wurden. Hier konnte das Ziel planmäßig verfolgt werden. Das Basengemisch (A + B) wurde auf Grund von Vorversuchen mit 1,1 Äquivalent ungefähr normaler Salzsäure in Lösung gebracht und mit 0,5 Äquivalent Kaliumjodid versetzt, darauf im Exsikkator neben Calciumchlorid eingeengt, wobei sich rund 40% der Base als Jodid in großen Kristallen ausschieden. Diese wurden durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und durch Abkühlen unter Rühren feinkristallinisch ausgeschieden. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Eiswasser wurde das Jodid als helles, rötlichgelbes Kristallpulver erhalten. Die daraus freigemachte Base schmolz im Bereich von 35 bis 40°, zeigte also auch jetzt nicht den scharfen Schmelzpunkt von 38°. Kristalle des Esters B blieben in der Schmelze nicht mehr bestehen, ließen sich aber in reichlicher Menge in der aus der Mutterlauge gewonnenen Base nachweisen.

Die weitere Behandlung der aus den Jodiden freigemachten Substanzen, die nach mehreren Vorversuchen und zwei Hauptversuchen in größerer Anzahl vorlagen, konnte nun wieder nach dem Absaugverfahren bei erhöhter Temperatur (Warmabsaugen) versucht werden. Die Durchführung stieß hier auf beträchtliche Schwierigkeiten und mußte mit Vorsicht vorgenommen werden wegen des engen Temperaturbereiches der Verflüssigung, weil die Substanz bei zu großer Annäherung an die Schmelztemperatur der Reinsubstanz, die in der Kapillare beobachtet würde, vollständig vom Scherben aufgesogen wird. Absaugeversuche mit kleinen Mengen zwischen zwei Tonscherben bei etwa 36° lieferten festgebliebene Substanzen in kleiner Menge, die in der Kapillare bei 39°, häufig bei 39,5°, in einigen Fällen bei 40° zu schmelzen begannen und mit beträchtlicher Übereinstimmung bei 41° vollständig flüssig wurden. Zwei größere Substanzmengen wurden mit ähnlichem Erfolg auf freiliegenden Tonplatten im überheizten Zimmer wiederholt bei Temperaturen bis 34° abgepreßt. Ein letzter Versuch mit sichtbar auf Ton aufgetragener Substanz, die unter aufmerksamer Beobachtung bis zur deutlichen Verminderung der Menge auf 38° erwärmt wurde, lieferte einen festen Rest, der bei 39,5° eine leichte Änderung zeigte und bei 40 bis 40,7° zusammenschmolz. Versuche, zu einem noch schärferen Schmelzpunkt zu gelangen, boten keine Aussicht. Der Schmelzpunkt vollständig reiner Substanz kann mit Wahrscheinlichkeit zu 40,5 bis 41,0° angenommen werden.

Von diesen Substanzen mit den höchsten erreichten Schmelzpunkten mußte zur Sicherheit eine Analyse ausgeführt werden, die folgendes Ergebnis zeigte:

Einwaage	4,277 mg	CO_2 11,400 mg C 72,74%	H_2O 2,301 mg H 6,02%
Ber. f.	$C_{13}H_{13}NO_2$	72,54%	6,09%

Die auffälligen Unterschiede, die in den niedrig schmelzenden Estergemischen hier und in der Arbeit der älteren Autoren zutage treten, könnten darin gesucht werden, daß das aus den Tonplatten mit Äther zurückgewonnene Produkt den scharfen Schmelzpunkt von 38° nach erfolgter Vakuumdestillation zeigte. Die Trennung der beiden Isomeren durch Destillation schien aber von Anfang nicht aussichtsvoll und durch die Feststellungen von S. 385 mit Sicherheit ausgeschlossen zu sein. Tatsächlich hat auch ein derartiges Absaugprodukt, zur Entfernung färbiger Beimengungen im Vakuum überdestilliert, bei der Schmelzpunktbestimmung kein besseres Verhalten gezeigt. Überdies führen *J. v. Braun*, *W. Gmelin* und *A. Schultheiß*[5] selbst den analogen Fall an, daß ein von *Pfitzinger*scher Base, d. i. 2,3-Dimethylchinolin abgesaugtes Öl, das als 2-Äthylchinolin aufzufassen war, zwar recht konstant bei 128 bis 130° siedete, sich bei der Untersuchung der Salze aber doch nicht als einheitlich erwies. Eine Trennung der Basen durch Destillation ist daher offenbar ausgeschlossen. Von umständlichen Vorkehrungen zu einer sorgfältigen fraktionierten Vakuumdestillation, auf die es doch angekommen wäre, wurde daher mit Vorbedacht Abstand genommen.

Liegt demnach im scharfen Schmelzpunkt des Absaugproduktes bei *J. v. Braun* und Mitarbeitern und im abweichenden eigenen Befunde ein unerklärter Widerspruch vor, so läßt sich dagegen aus den isolierten Substanzen A mit 40 bis 41° und B mit 122 bis 123° als Schmelzpunkt eine eindeutige Beantwortung der aufgeworfenen Fragen folgern.

Die Substanzen A und B, im Verhältnis 3 : 4 innigst verrieben, gaben ein weißes Pulver, das bei 35,5° scharf zu einer weißen Emulsion zusammenschmolz. Die Schmelze klärte sich langsam in der oberen Schicht und es trat bei Temperatursteigerung allmähliche Lösung ein, die bei 100° noch nicht vollständig war. Die Mischung zeigte das Verhalten des Ausgangsproduktes, abgesehen davon, daß der Beginn des Schmelzens genau erfaßbar zwischen 35 und 36° lag.

30 mg von A, in einem engen Röhrchen auf 35,7° bzw. 38° erwärmt, verflüssigten sich bei Zusatz von B in Körnchen allmählich. Zur vollständigen Verflüssigung waren bei 37 bis 38° ungefähr 5% B erforderlich. Zur Erfassung der eutektischen Daten wurden kleine Mengen von A innig mit steigenden Mengen von B verrieben und in beiderseits geschlossenen, waagrecht liegenden Kapillaren bei äußerst langsamer Temperatursteigerung auf den Schmelzpunkt geprüft. Der Beginn des Schmelzens konnte mit 35° angenommen werden, für den Abschluß ergab sich mit dem Prozentgehalt an B folgende Reihe:

%B	5,1	6,1	7,1	8,5	10,2	11,0	13,4	14,9
	38,2°	37,3°	37,0°	36,3°	36,0°	36,0°	>40°	>40°

Die Bestimmungen können keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben, doch ist die eutektische Temperatur mit hinreichender Sicherheit auf 35 bis 36° bei einem Mischungsverhältnis von etwa 89,5% A auf 10,5% B festgelegt. Bei größerem Gehalt an B versagte die Versuchsanordnung durch den außerordentlich langsamen Lösungsvorgang und durch die Schwierigkeit, das Verschwinden der letzten Reste von fester Substanz B scharf zu erfassen. Die aufsteigende Kurve EB im beistehenden Diagramm zeigt den anzunehmenden Verlauf.

Schlußfolgerungen.

Die Ergebnisse der Versuche tun dar, daß der Trennungsvorgang, wie er von *J. v. Braun* und Mitarbeitern durchgeführt worden ist, in wesentlichen Punkten von dem in meiner Abhandlung von 1941 beschriebenen abweicht und seinen Grundlagen nach nicht zu den Reinprodukten A und B führen konnte. Praktisch hat er trotzdem den Zweck erfüllt und den Forschern den Bestandteil B, auf den es ihnen in erster Linie ankam, vermutlich noch mit nachträglichem Umkristallisieren, hinreichend einheitlich zugänglich gemacht. Warum der Absaugungsvorgang in diesem Falle zu einer verhältnismäßig weitgehenden Trennung

der Komponenten geführt hat, ist im Diagramm augenfällig an der einseitigen Lage des eutektischen Punktes erkennbar, indem die eutektische Schmelze von A + B zu ungefähr 90% aus A und 10% aus B besteht, während sie z. B. im Falle des Stoffpaares Diphenylamin (A′) und Diphenyl (B′) nach der Abhandlung von 1941 zu 60% aus A′ und 40% aus B′ bestünde. Wahrscheinlich war das Ergebnis noch günstiger wegen unvollständiger Einstellung des Lösungsgleichgewichtes, indem A bei 40° infolge der langsamen Auflösung des kristallinischen B mit einem geringeren Gehalt davon in den Ton überging. Der Schmelzpunkt von 38°, als Punkt der vollständigen Verflüssigung betrachtet, würde auf ungefähr 95% A und 5% B schließen lassen. Beide Schmelzpunktangaben, „scharf" 38° für A und 120 bis 121° für B sprechen dafür, daß der Beginn des Schmelzens nicht entsprechend erfaßt wurde.

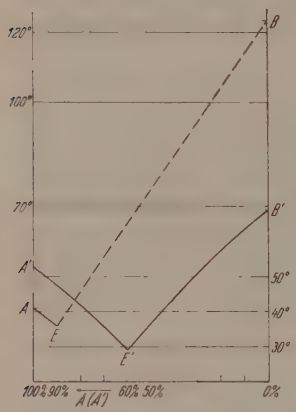

Abb. 1. Schmelzdiagramme. *AEB* 2-Äthylcinchoninsäuremethylester und 2, 3-Dimethylcinchoninsäuremethylester; *A′ E′ B′* Diphenylamin und Diphenyl, nach *J. Lindner*[2] und *H. Lee* u. *J. C. Warner*[9].

Der Weg zur „unerwartet einfachen" Trennung wurde offenbar gefunden, indem die drei Autoren das übliche Abpressen auf Ton für das kristallinische Gemisch dadurch anwendbar machen wollten, daß sie die Temperaturen bis zum Auftreten eines verflüssigten Anteils erhöhten. Mit dem Kunstgriff haben sie aus den oben aufgedeckten Gründen unerwartet eine Zerlegung bewirkt, aber keine vollständige Zerlegung in die einheitlichen Bestandteile. Eine Erklärung der Erscheinung und ihrer physikalisch-chemischen Grundlagen ist nicht versucht worden. Ein Ansatz zur Entwicklung einer Methode ist mit dem Trennungsvorgang nicht gegeben. Es spricht eher für die Neuheit meiner Methode, daß die Einblicke, die meinen Arbeiten, insbesonders auch jener mit *A. Berger* und *W. Mignon*[8] zugrunde liegen, in der Arbeit aus der gut bewanderten Schule *J. v. Brauns* nicht zutage treten.

Beziehung zur Mikrochemie.

Über die Beantwortung der eingangs aufgeworfenen Fragen hinausgehend lassen sich über die Methode noch einige Feststellungen allgemeinerer Art anführen. Das Warmabsaugen mußte im vorliegenden Falle zum Teil mit größeren Substanzmengen vorgenommen werden, die nicht mehr in den Rahmen der Mikrochemie fallen. Obgleich die zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten an keine Größenordnung gebunden sind und eine Ausarbeitung für größeren Maßstab nicht ausgeschlossen

erscheint, treten experimentell doch bei kleinen Substanzmengen gewisse Vorteile auf.

Das Absaugen des verflüssigten Anteils durch Glasfilter anstatt mit porösem Ton erweist sich als durchführbar, doch ist die Trennung von Fest und Flüssig minder vollständig als bei letzterem Vorgang. Ob das Auftreten von Kristallen der höher schmelzenden Komponente beim neuerlichen Erwärmen des abgesaugten Teiles auf die frühere Schmelztemperatur (s. S. 387) eine allgemeinere Erscheinung wäre, kann nicht entschieden werden. Viel einfacher und handsamer als die Handhabung der Glasfilter und auch die der großen Tonplatten gestaltete sich jedoch das Arbeiten mit verkleinerten Tonstücken in den zahlreichen Nebenversuchen, noch bequemer ist das Arbeiten mit Scheibchen von Filtrierpapier und Aluminiumblöcken (nach Abhandlung von 1941). Von wesentlichem Vorteil für die Wirkung ist es dabei natürlich, die Substanz in dünnerer Schicht auf der Tonfläche aufgetragen oder zwischen zwei Platten verteilt zu haben. Der Vorgang des Absaugens ist ferner bei kleinen Substanzmengen deshalb öfter nahegelegt, weil die Auswahl eines brauchbaren Lösungsmittels zum Umkristallisieren und das Umkristallisieren selbst bei Mikromengen eher auf Schwierigkeiten stößt.

Es liegt im Wesen des Absaugens, daß sowohl beim Abtrennen der eutektischen Schmelze wie auch beim nachfolgenden Reinigungsprozeß, wenn ein ausgiebiger Fortschritt in der Einheitlichkeit der gesuchten Substanz erziehlt werden soll, beträchtliche Anteile davon mit der Schmelze in den porösen Körper übergehen müssen. Man muß mit entsprechenden Verlusten an Substanz rechnen, wenn man nicht einen umständlichen nachträglichen Extraktionsvorgang in Betracht zieht. Die Methode kann daher nicht als gleichwertig mit einem glatt verlaufenden Vorgang des Umkristallisierens aufgefaßt werden, kann aber bei Versagen des letzteren einen willkommenen und rettenden Ausweg bieten, wie es in den eingangs erwähnten Arbeiten[1] mehrfach der Fall war. Fast stets hat es sich um geringe, zum Umkristallisieren unzureichende Mengen von Substanz gehandelt, die aber auf dem Wege des Absaugens die Gewinnung von Reinsubstanz für die Mikroanalysen und zur Feststellung der Eigenschaften, in allererster Linie stets für die Schmelzpunktbestimmung erlaubten. Übereinstimmend kann es sich auch bei Vorhandensein ausreichender Substanz darum handeln, geringe Mengen davon in Vor- oder Nebenversuchen in rationeller Weise ebenfalls für den vorgenannten Zweck zu verarbeiten. Überwiegend fallen demnach diese Absaugversuche nach dem bisherigen Vorgang in den Bereich der Mikrochemie.

Mit dem Prioritätsanspruch auf das erörterte Absaugverfahren vor den angeführten Autoren soll das Vorkommen eines verwandten Arbeitsvorganges an irgendeiner Stelle der Literatur nicht als ausgeschlossen hingestellt sein.

Die Arbeit wurde am chemischen Institut der Universität ausgeführt. Herrn Prof. Dr. *E. v. Hayek*, der mir die Möglichkeit hiezu bot und bei der Beschaffung von Arbeitsmaterial freundliches Entgegenkommen bewies, sei an dieser Stelle der gebührende Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

J. v. Braun, W. Gmelin und *A. Schultheiß*[5] geben an, ein zwischen 37 und 95° schmelzendes Gemisch von 2-Äthylcinchoninsäuremethylester (A) und 2,3-Dimethylcinchoninsäuremethylester (B) durch Absaugen des bei 40° geschmolzenen Anteils in einfacher Weise in die einheitlichen Komponenten A mit 38° und B mit 120 bis 121° Schmelzpunkt gespalten zu haben. Der Vorgang der Trennung ist mit der von mir ausgeführten und beschriebenen Methode der „Reingewinnung von Substanzen durch Teilverflüssigung und Warmabsaugen" fälschlich gleichgestellt und damit als rangältere Anwendung der gleichen Methode aufgefaßt worden. Es wird auf grundsätzliche Unterschiede in den zwei Arbeitsvorgängen hingewiesen und experimentell festgestellt, daß nach den Angaben der drei Autoren eben auf Grund dieser Abweichungen eine Zerlegung in die einheitlichen Bestandteile nicht zustande kommt. Die für das Gelingen der Trennung und Reinigung maßgebenden Umstände werden aufgezeigt. Über die Eigenart und Verwendbarkeit der eigenen Methode und ihre Beziehung zur Mikrochemie werden einige Angaben aufgestellt.

Literatur.

[1] *J. Lindner* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **44**, 337 (1923), **46**, 231 (1925), **72**, 330, 354, 361 (1939).

[2] *J. Lindner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 231 (1941).

[3] *L. Kofler* und *R. Wannenmacher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1388 (1940).

[4] *L.* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck 1948, S. 51. Vgl. auch *L. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, im Beiheft zur Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, A Nr. 46, Berlin 1946.

[5] *J. v. Braun, W. Gmelin* und *A. Schultheiß*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1338 (1923).

[6] *L. Lindner, M. Djulgerowa* und *A. Mayr*, Mh. Chem. **44**, 337 (1923).

[7] *W. Pfitzinger*, J. prakt. Chem. (2) **56**, 314 (1897).

[8] *J. Lindner, A. Berger* und *W. Mignon*, Mh. Chem. **72**, 354 (1939).

[9] *H. Lee* und *J. C. Warner*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 209 (1933).

(Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Uppsala, Schweden.)

Einige Laboratoriumsbehelfe.

Von

Hanns Malissa.*

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. August 1949.)

1. Ein Sublimationsapparat.

Seit langer Zeit ist die Sublimation eine ob ihrer Einfachheit und Eleganz sehr beliebte Methode sowohl zur Isolierung als auch zur Charakterisierung eines Stoffes. Über die einzelnen Methoden gibt z. B. *R. Kempf*[1] eine Zusammenfassung. *A. Kofler*[2] hat auf die großen Unstimmigkeiten, die im Schrifttum bezüglich der Sublimationstemperaturen bestehen, hingewiesen und findet ihre Ursache darin, daß häufig keine oder nur mangelhafte Angaben über Zeit, Druck, Sublimationsabstand usw. gemacht werden. Dieser Mangel ist aber nicht immer auf den Arbeiter zurückzuführen, sondern auch auf den Umstand, daß z. B. auch der sehr häufig angewandte Sublimationsapparat nach *Eder-Werner-Klein*[3], wie andere, nur unter viel Mühe die richtige und konstant bleibende Einstellung der Sublimationshöhe, gestatten. Für Mikrosublimation unter dem Mikroskop werden von *A.* und *L. Kofler*[2,4] die verschiedenen Verfahren beschrieben.

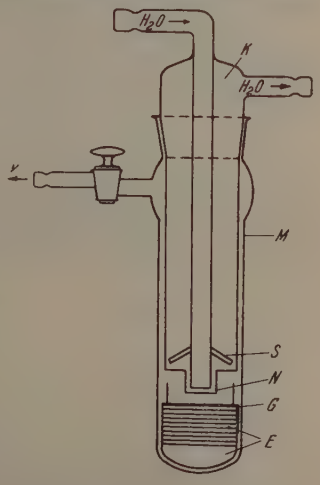

Abb. 1.

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz, Österreich.

In nachfolgenden Zeilen sowie in Abb. 1 und 2 wird ein einfacher Sublimationsapparat, der sowohl zur Identifizierung, als auch zum semimikro- und mikropräparativen Arbeiten geeignet ist und welcher es gestattet, bei einfachster Handhabung immer unter denselben, reproduzierbaren Bedingungen zu arbeiten, beschrieben. Daß man aber trotz reproduzierbarer Bedingungen nicht immer dieselben Habitusbilder erhält, zeigt bereits *L. Kofler*[4].

Der Apparat besteht aus dem eprouvettenförmigen, bei *V* evakuierbarem Mantelgefäß *M*, in welchem der Kühler *K* eingeschliffen sitzt. Während man für präparative Zwecke die ganze, vergrößerte Bodenfläche des Kühlers zur Verfügung hat, die durch den Einbau des Schirmes *S* am Wasserzulaufrohr überall gleich gut gekühlt wird, kann man die Identifizierung eines Stoffes mit Hilfe eines, an der Nase *N* des Kühlers in üblicher Weise mit Glycerin, Wasser oder Vaseline befestigten Deckgläschens durchführen. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist, daß man hier die Möglichkeit hat, die Sublimationshöhe mittels des aus mehreren, verschieden dicken Metallscheibchen bestehenden Einsatzes *E* ein für allemal einzustellen. Der Abschluß dieses Einsatzes wird von einer Glasplatte *G* gebildet, worauf auch das zu sublimierende Gut gebracht werden kann. Als Heizquelle hat sich das mit dem Luftbadaufsatz versehene *Gorbach*'sche Universalheizkörperstativ[5] sehr bewährt. Die Temperaturmessung findet indirekt, und zwar mit dem an der Seite des Sublimationsapparates eingeführten Thermometer (siehe Abb. 2) statt.

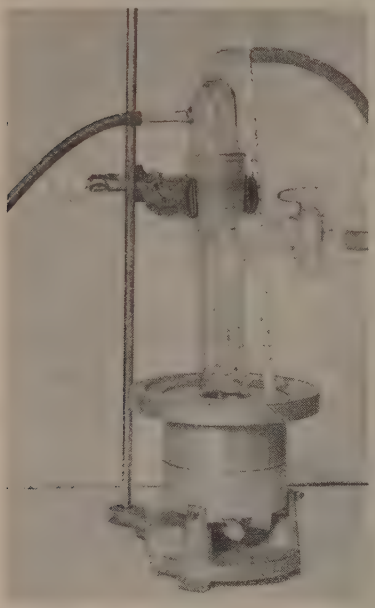

Abb. 2.

Nach Beendigung der Sublimation kann zur Identifizierung das Deckgläschen leicht abgenommen und auf einen Objektträger gebracht werden, woselbst dann vergleichende Studien unter dem Mikroskop, kristallographische Untersuchungen und mikrochemische Reaktionen durchgeführt werden können.

Ebenfalls für präparative und analytische Zwecke wird

2. ein Gasheizblock

beschrieben, welcher als Zusatzgerät zum Universalheizkörperstativ[5] gedacht ist. Obwohl *J. Erdos*[6] einen, für ähnliche Zwecke brauchbaren Block zeigt, will ich auch meinen bekannt machen, da ich der Meinung bin, daß man möglichst viele Geräte auf ein Grundgerät ausrichten soll, was ja den im Gange befindlichen Bestrebungen Rechnung trägt.

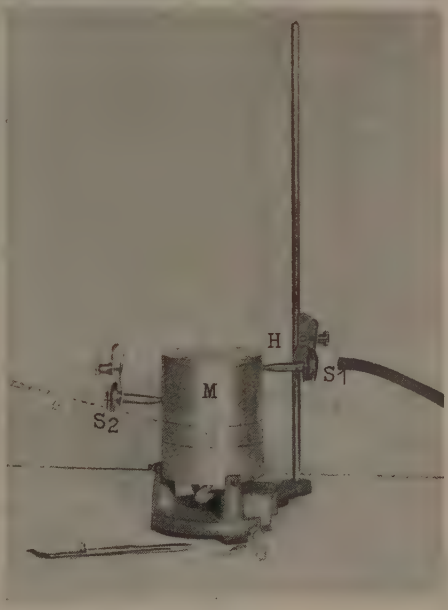

Abb. 3.

Der Block besteht aus einem Metallblock *M* und einer mit zwei Planschliffen S_1 und S_2 versehenen Heizschlange *H*, wie aus Abb. 3 ersichtlich. Durch die Anwendung von Planschliffen wurden Gummiverbindungen, die bei hoher Temperatur immer Zersetzungsprodukte abgeben und außerdem nicht lange haltbar sind, vermieden. Auch wird die Auswechslung der verschiedenen Vorsatzstücke wesentlich erleichtert. Z. B. wird man zum Verdampfen aus einem Spitzröhrchen eine Düse verwenden, während man zur Verflüchtigung einer Flüssigkeitsmenge von einem

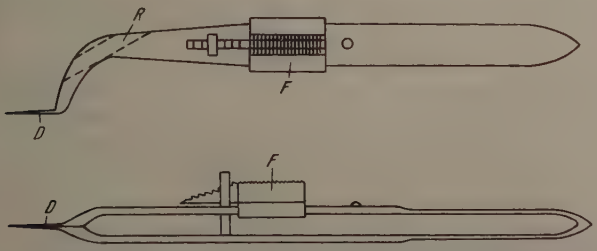

Abb. 4.

Objektträger ein zu einem Trichterchen ausgeweitetes Vorsatzstück, welches den Austritt eines breiten Gasstromes gestattet, anwenden wird. Die Temperatur des Heizblockes kann mit Hilfe eines Kontakt-

thermometers für beliebig lange Zeit konstant gehalten werden. Beim Durchströmen von z. B. 50 ml Luft/sec. konnte 5 mm von der Austrittsöffnung entfernt durch fünf Stunden hindurch eine Temperatur zwischen 75 bis 80° C gemessen werden.

Als weiterer Laboratoriumsbehelf wird

3. eine Pinzette,

die ebenfalls vielseitig verwendbar ist, beschrieben. Sie hat die in Abb. 4 dargestellte Form und braucht wohl keinerlei nähere Erläuterung, als die im Text aufscheinende. *F. Feigl*[7] warnt davor, daß man bei der Durchführung von Tüpfelreaktionen auf Papier dasselbe zwischen den Fingern einer Hand hält oder auf irgendeine Unterlage (Tisch, Glas usw.) legt.

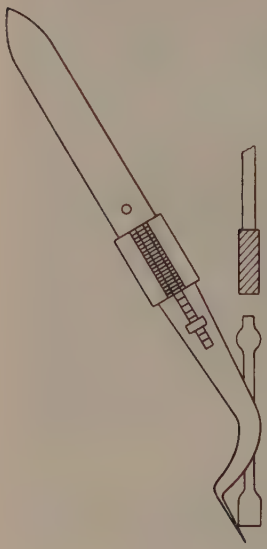

Abb. 5.

Mit Hilfe des Dornfortsatzes *D* und der Fixiervorrichtung *F* kann man sowohl ein Tüpfelpapier als auch die bei der Durchführung von Akroreaktionen[8] notwendigen Filtrierpapierspitzen ohne Ermüdung der Hand lange Zeit festhalten und analytische Reaktionen durchführen, oder z. B. auch das Einengen eines größeren Tropfens auf winzigster Oberfläche mittels eines heißen Luftstromes (siehe Gasheizblock), wie es in der qualitativen Mikroanalyse oftmals gefordert wird, durchführen.

In der quantitativen Mikrochemie hat sich diese Pinzette z. B. als Wägebehelf, zum sicheren Transport kleiner Platinschiffchen und anderer Geräte bewährt, oder, was sehr wichtig für die Mikrogravimetrie ist, zur Handhabung der verschiedenen Filterstäbchen, die vorerst mit dem Fällungsgefäß zusammen gewogen werden, um eine Berührung mit den Fingern auszuschließen. In einem solchen Fall wird das Filterstäbchen zwischen den beiden Rillen *R* eingeklemmt, mit *F* fixiert und so transportiert. Siehe auch Abb. 5.

Der Verfasser dankt dem schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat für die Ermöglichung der Arbeit sowie den Herren Prof. *G. Blix* und Doz. Dr. *E. Stenhagen* für das Interesse, Herrn Assistenten *W. Kirsten* und der Fa. *P. A. Norstedt & Söner* A/B Avd. Laboratorieutensilier für die Unterstützung.

Sämtliche beschriebenen Geräte können auch bei der obengenannten Firma bezogen werden.

Literatur.

[1] *R. Kempf*, Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. II A. 1. Bd., S. 630 ff. Leipzig 1921.

[2] *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck 1947. S. 22 ff.

[3] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. 2. Aufl. München: Bergmann 1926, S. 57.

[4] *L.* und *A. Kofler*, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien-Leipzig: Emil Haim & Co. 1936. S. 53.

[5] *G. Gorbach*, Mikrochemie **31**, 117, 120 (1944).

[6] *J. Erdos*, Mikrochemie **33**, 385 (1948).

[7] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests. Elsevier Publishing Comp. New York-Amsterdam 1947.

[8] *G. Skalos*, Mikrochemie **31**, 263 (1944).

Eine neue empfindliche Mikroreaktion zum Nachweis von Thallium in Form von Caesium-Thallium-Jodid.

Von

H. Jurány, Bremen.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. August 1949.)

Im Verlauf der Ausarbeitung einer Mikroreaktion zum Nachweis von Blei in Form von $CsPbJ_3$[1] (gelb-grüne Nadeln) fand ich, daß u. a. auch Thallium (III) mit Caesium- und Jod-Ionen ein tiefschwarzes Jodid und prachtvoll feuerrot gefärbte Kristalle einer CsTl (III)-Jod-Verbindung bildet. Die Verbindungen sind an sich zweifellos längst bekannt, jedoch, soweit ich feststellen konnte, bisher in der qualitativen Mikroanalyse noch nicht zum Nachweis von Tl verwendet worden.

Der Gedanke, daß diese Reaktionen möglicherweise zum Mikronachweis von Tl geeignet sind, bewog mich, die erwähnte Reaktion (rotes CsTl-Jodid) auf ihre Brauchbarkeit zum Nachweis von Tl zu studieren. In der vorliegenden Arbeit soll über die Ergebnisse meiner Studien berichtet werden.

Tl (III)-Ionen reagieren mit J′-Ionen unter sofortiger Bildung einer schwarzen wolkigen Trübung, die sich im Überschuß des Jodides unter kräftiger Gelbfärbung der Lösung größtenteils rasch wieder auflöst, jedoch nicht völlig; es setzt sich stets eine geringe Menge des schwarzen Niederschlages als feiner Saum am Rande des Probetropfens auf dem Objektträger ab. Mikroskopische Betrachtung läßt winzige schwarze Körnchen, an einzelnen Stellen gut ausgebildete Nädelchen, einzeln und in Büscheln, von Schiffchenform, gerade abgeschnittenen oder zaunlattenartig zugespitzten Brettchen des rhombischen Kristallsystems erkennen. Durchschnittliche Größe 5 bis 10 μ, in günstigen Fällen bis zu 25 μ und darüber. Diese bestehen vermutlich aus TlJ_3, nicht aus freiem Jod, da sie in Alkohol sehr schwer löslich sind und sich, wie ich gelegentlich an ihrer Farbänderung nach hellgelb beobachten konnte, wahrscheinlich zu TlJ umsetzen. Ihr Auftreten in Verbindung mit der anschließenden Reaktion mit Cs-Ionen stellt eine recht brauchbare Vorprobe auf Tl dar. Fügt man sodann Caesium-Ionen hinzu, so bilden sich, je nach der Konzentration an Tl (III), sofort oder allmählich orange-

rote bis granatrote Kriställchen einer CsTl (III)-Jod-Verbindung von folgenden, sehr charakteristischen Kristallformen: Würfelchen, zuweilen auf einer abgestumpften Ecke aufsitzend (in der Projektion sechsseitig erscheinend, Abb. 1 und 2a, b), quadratische oder rektanguläre Platten (Abb. 2c), deren Ecken infolge von durch Kombination Würfel/Oktaeder bedingten Flächenabschrägungen und damit verbundener Totalreflexion oft schwarz erscheinen (vgl. Abb. 2d). Weiterhin erscheinen ungleichseitig-symmetrische sechsseitige Tafeln, deren Grundform aus einem abgestumpften gleichseitigen Dreieck besteht. Die Kantenflächen sind abgeschrägt und erscheinen daher ebenfalls schwarz. Von den abwechselnd längeren und kürzeren Kanten sind die längeren stärker geneigt und erscheinen darum in der Projektion breiter als die steileren kürzeren (Abb. 2e). Viele tragen auch eine oder mehrere einer Kante parallel verlaufende Terrassen (Abb. 2f). Ich halte diese sechsseitigen Formen für eine Kombination aus einem Pinakoid mit Würfel und Tetraeder (die drei zusammenstoßenden Flächen des Würfels ergeben ein gleichseitiges Dreieck, dem durch ein Tetraeder die Ecken abgeschnitten werden). Sämtliche beschriebenen Kristallformen verhalten sich in allen Lagen im polarisierten Licht isotrop; sie sind also trotz ihrer ungleichen Achsenlängen dem regulären

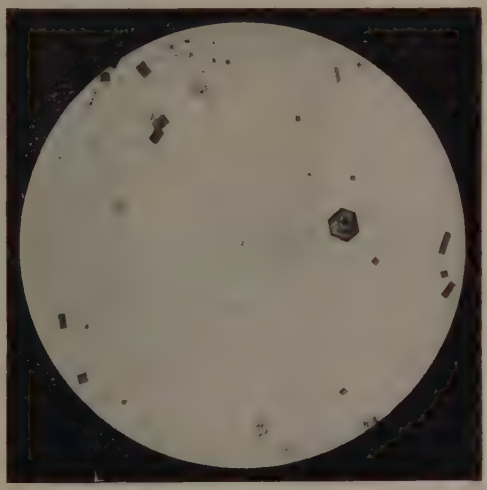

Abb. 1.

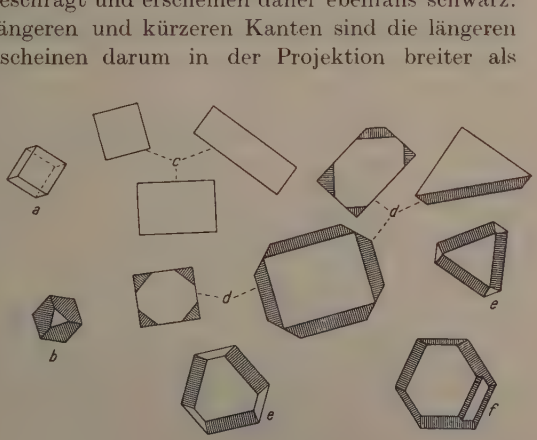

Abb. 2.

Kristallsystem zuzurechnen. Die eigenartige Neigung zur Bildung von Pinakoiden in Kombination mit Oktaeder oder Würfel und tetraedischen Formen ist als eigentümlich für die beschriebene CsTl (III) Jod-Verbindung anzusehen. Für den Nachweis von Tl sind besonders die Würfel, quadratischen und rektangulären Tafeln charakteristisch. Diese entstehen bei langsamer Kristallbildung, wo hingegen die sechsseitigen, unter Umständen mit den hexagonalen Blättchen des Cs_2BiJ_5 oder Cs_2SbJ_5 verwechselbaren, fast ausschließlich entstehen, wenn man das Caesium dem Probetropfen als festes Salz zusetzt. Sie sind dann meist sehr klein und schlecht ausgebildet. Erfassungsgrenze: 0,06 γ Tl, Kristallgröße: 5 bis 100 μ, im Durchschnitt 10 bis 20 μ.

Die Reaktion gelingt nach vorausgegangener Oxydation leicht und ohne Störung in Gegenwart aller praktisch in Betracht kommenden Kationen der Alkali-, Erdalkali- und Ammonsulfid-Gruppe und von Mg. Bei Anwesenheit von Kationen der Sn-, Ag- und Cu-Gruppe ist jedoch mit Störungen zu rechnen, weil die meisten von ihnen schwer lösliche oder stark gefärbte Jodide und Caesium-Jod-Doppelsalze bilden (CuJ, AgJ, AsJ_3, PbJ_2, $CsPbJ_3$, Cs_2BiJ_2, Cs_2SbJ_5, PtJ_6'', $CsAuJ_4$). Es ist daher sicherer, diese Gruppen vor dem Nachweis des Thalliums abzutrennen.

Da unter Umständen bei zu geringer Substanzmenge eine Trennung wegen Verlustgefahr nicht mehr möglich ist, kann es von Nutzen sein, zu wissen, was für Verbindungen bei der Reaktion mit Cs'- und J'-Ionen entstehen können. Die Störungsmöglichkeiten seien hier kurz besprochen:

As (V) (Eigelber, krümeliger Niederschlag, zusammen mit Tl gelbgraue sechsseitige Blättchen); empfindliche Störung.

Sn (IV) (Keine sichtbaren Reaktionsprodukte); keine Störung.

Sb (V) / Bi (Orange bis tiefrote hexagonale Blättchen von Cs_2BiJ_5 und Cs_2SbJ_5); empfindliche Störung.

Pb (Gelbgrüne schlanke Nadeln und Büschel[1]); stören nicht, weil die CsTl-Jod-Verbindung gut neben ihnen zu erkennen ist.

Cu (Amorphes, gelbliches CuJ); stört.

Hg (II) (Kein sichtbares Reaktionsprodukt); stört nicht.

Ag (Blaßgelbes amorphes AgJ); stört sehr.

Pt (IV) (Tiefweinrote Färbung der Lösung durch PtJ_6''-Ionen und schwarze Kriställchen von Cs_2PtJ_6); stört sehr.

Au (III) (Schwarze Würfel von $CsAuJ_4$); stören nicht.

Verwendet man statt der üblichen KJ-Lösung eine gesättigte NaJ-Lösung, so werden die anfangs ausfallenden Jodide AgJ, CuJ, PbJ_2, HgJ_2 komplex gelöst und stören nicht mehr; öfters, nicht immer, ist es mir gelungen, Sb und Bi auf diese Weise in Lösung zu halten. Aus

Sn (IV)-Lösung bilden sich bei hoher Konzentration an NaJ goldgelbe Würfel und Oktaeder von SnJ_4[2], bei anschließendem Caesium-Zusatz schwarze winzige Oktaeder, neben denen die roten CsTl-Jodid-Kristalle gut zu erkennen sind. Bei Verwendung von gesättigter NaJ-Lösung entstehen danach ernstliche Störungen nur noch durch PtJ_6'', Sb, Bi und As. Bei der ausgeprägten Reaktionsfähigkeit der Cs- und J-Ionen mit Schwermetall-Ionen ist allerdings das Auftreten weiterer neuer, noch nicht beobachteter Verbindungen keineswegs ausgeschlossen.

Falls die Umstände eine etwaige Trennung nicht verbieten (z. B. bei zu geringen Substanzmengen in forensischen Fällen) ist es ratsam, das Tl nach den bekannten Gruppentrennungen von der ersten und zweiten Gruppe abzutrennen und wie nachstehend beschrieben zu identifizieren, wobei auf die übrigen Kationen der Ammonsulfid- und nachfolgenden Gruppen keine Rücksicht genommen zu werden braucht. Als weitere Isolierungsmöglichkeiten kommen die Fällung als TlCl und die Ausschüttelung von $TlCl_3$ mit Äther[3] in Betracht.

Nach meinen Beobachtungen ist die besprochene Reaktion als innerhalb der Ammonsulfidgruppe und nachfolgenden Gruppen spezifisch anzusehen.

Eine Reaktion von genau dem gleichen Aussehen, jedoch mit geringerer Empfindlichkeit und langsamerem und zuweilen launischem Eintreten erfolgt mit Rb-Ionen. Da sonst keine Rb-Verbindungen mit den beim CsTl-Jodid beschriebenen Eigenschaften bekannt sind, scheint die mit Rb- und Jod-Ionen erhaltene Reaktion für Tl spezifisch zu sein.

Vermutlich handelt es sich um die Cs- und Rb-Verbindungen der an sich bekannten Reihe $Ml(TlJ_4)$.

Ausführung der Reaktion.

Vor der Ausführung der Reaktion muß das meist einwertig vorliegende Tl nach erfolgter Abtrennung der vorhergehenden analytischen Gruppen oder nach Isolierung als TlCl oder nach Ausschüttelung von $TlCl_3$ mit Äther aus salzsaurer Lösung[3] durch kurzes Kochen mit starker Salzsäure und etwas Kaliumchlorat zu Tl (III) oxydiert werden. Ein Tropfen der oxydierten Lösung wird auf dem Objektträger vorsichtig zur Trockne abgedampft (Wasserbad) und mit einem den Abdampfrückstand gerade bedeckenden Tropfen 10%iger Salzsäure wieder gelöst. Darauf wird ein Mikrotropfen gesättigter NaJ-Lösung zugesetzt, worauf bei Vorliegen von Tl (III) eine schwarze Trübung durch TlJ_3 erfolgt, die sich beim Umrühren mit einem Glasstäbchen größtenteils im Überschuß des NaJ wieder auflöst, wobei sich nur ein schmaler schwarzer Saum am Rande des Probetropfens absetzt. Unter dem Mikroskop findet man, daß dieser aus winzigen schwarzen Körnchen besteht und an einigen Stellen gut ausgebildete schwarze Stäbchen erkennen läßt. Diese schwarze

Verbindung besteht aus TlJ_3 und stellt bereits eine Vorprobe für die Anwesenheit von Tl (III) dar. Neben den Probetropfen setzt man jetzt ein kleines Wassertröpfchen, in dem ein winziges Körnchen CsCl gelöst ist, und läßt dieses nach Hinüberziehen in den Probetropfen hineindiffundieren. Auf diese Weise erhält man allmählich die oben besprochenen charakteristischen feuerroten Würfel, quadratischen und rektangulären Platten, anfangs winzig und kaum erkennbar (jedoch im auffallenden Licht durch orange Lichtreflexe auffallend) und allmählich wachsend. Am Rande des Tropfens entstehen auch die besprochenen symmetrisch-ungleichseitigen sechsseitigen, oft terrassierten Platten (siehe Abb. 1 und Abb. 2f). Bei extrem verdünnten Tl-Lösungen erscheinen sie erst nach längerer Zeit, unter Umständen sogar erst bei freiwilliger Verdunstung des Probetropfens. Am ehesten findet man sie in auffallendem Licht, erkennbar an ihren orangeroten Lichtreflexen. Erf. Gr. 0,06 γ Tl; Kristallgröße: 5 bis 80 μ, im Durchschnitt 10 bis 20 μ; Verhalten im polarisierten Licht: in allen Lagen isotrop. Löslichkeiten: Löslich in Alkohol, Äther, Aceton; schwer löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Petroläther, Benzol.

Will man die Reaktion mit Rubidiumsalzen ausführen, setzt man dem mit NaJ versetzten Probetropfen ein Körnchen festes RbCl zu; um das RbCl herum kann man dann die Bildung der gleichen wie oben beschriebenen roten Kriställchen beobachten. Letztere Reaktion ist jedoch weit weniger empfindlich als die mit Cs beschriebene und zuweilen launisch.

Ist damit zu rechnen, daß Tl in Spuren vorliegt, wie es bei toxikologischen Untersuchungen vorkommt, läßt es sich zweckmäßig dadurch anreichern, daß man der auf Tl zu untersuchenden Lösung einige Tropfen $FeCl_3$-Lösung zusetzt und Fe und Tl gemeinsam als Sulfide ausfällt. Das reichlich ausfallende FeS reißt vorhandene Spuren von Tl mit; bei der weiteren vorbeschriebenen Behandlung stört das Fe nicht im geringsten.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue, empfindliche, zum Mikronachweis von Tl geeignete Reaktion beschrieben, durch die Tl als CsTl-Jodid in Form von orangeroten Würfeln, Oktaedern und anderen Kristallen des regulären Systems identifiziert werden kann. Erf. Gr. 0,06 γ Tl. Die Reaktion kann auch mit Rubidiumsalzen, jedoch mit geringerer Empfindlichkeit ausgeführt werden. Störungsmöglichkeiten werden besprochen.

Summary.

A new reaction suitable to the microdetection of Tl is described by which Tl is identified as CsTl-iodide in shape of orange-red hexahedra,

octahedra and other crystals of the regular system. Limit of identification: 0,06 γ Tl. The reaction may be performed likewise with Rb-salts although with less sensibility. Possibilities of interference are discussed.

Literatur.

[1] *Jurány*, H., Mikrochem. **20**, 14 (1939).
[2] *Jurány*, H., Mikrochem. **34**, 412 (1949).
[3] *Kluge*, *H.*, Ztsch. Unters. d. Lebensm. **76**, 157 (1938). — *Shaw*, *P. A.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 93 (1933) durch Z. anal. Chem. **90**, 435 (1934).
Beide Angaben auch durch *Fresenius*, *R.-Jander*, *G.*, Handb. d. Analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III, S. 652/653. Berlin: Springer-Verlag 1942.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Eine neue Methode für die Titerstellung ganz verdünnter Säuren mit Kaliumjodat.

Von

H. Ballczo und **J. Sinabell.**

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. August 1949.)

Im Zuge unserer Arbeiten über die quantitative Mikrobestimmung des Lithiumions gelang es uns, erstmalig die Summe der Alkalimetalläquivalente auch maßanalytisch zu bestimmen, nachdem sie als Sulfate oder Chloride im Trennungsverfahren erhalten worden waren. Dabei ist die maßanalytische Bestimmung des Lithiums zufolge seines kleinen Äquivalentgewichtes zumindest ebenso genau wie die gravimetrische Bestimmung durch Auswägung als Lithiumsulfat. Bei den geringen Konzentrationen des Lithiumions in den natürlichen Vorkommen ist die Mikrobestimmung zweifellos die bequemer und rascher durchzuführende Methode. Wir benützten die Tatsache, daß H_3BO_3 zu den schwer flüchtigen Säuren gehört und somit auch bei Glühtemperatur imstände ist, SO_3 aus den Sulfaten zu vertreiben.

$$Li_2SO_4 + 2\,H_3BO_3 = SO_3 + 2\,LiBO_2 + 3\,H_2O$$

Das dabei gebildete Lithiummetaborat läßt sich ebenso wie Borax mit verdünnter Salzsäure titrieren. Die Schwierigkeit bestand nun in der Auffindung einer verläßlichen Urtitersubstanz für die zur Titration notwendig gewordene $^2/_{1000}$ n HCl.

Borax wird von *I. M. Kolthoff*[1] wie auch von *J. Mika*[2] als eindeutig definierte Urtitersubstanz empfohlen und verwendet. Wegen seines großen Äquivalentgewichtes wurden verschiedene Präparate dieses Salzes auch von uns als Titersubstanz benützt, jedoch nach genauer Überprüfung als nicht ganz formelrein erkannt. Selbst nach Pulverisieren und Aufbewahren über zerfließendem Natriumbromid, welches gerade die Dampfspannung von 60% relativer Feuchtigkeit[3] besitzt, konnte

keine Gewichtskonstanz erreicht werden. Die „p. a."-Präparate verschiedener Herkunft verhielten sich uneinheitlich. Offenbar haben selbst diese Salze Spuren von Kohlendioxyd beziehungsweise Carbonat als Verunreinigung enthalten, worauf schon *I. M. Kolthoff*[4] aufmerksam macht.

Natriumcarbonat ist als Mikrourtitersubstanz wohl nur eine Notlösung. Sein Äquivalentgewicht ist verhältnismäßig klein (53,00); seine Reinheit nur selten garantiert, so daß man stets genötigt ist, bei 270° bis 300° C das aufgenommene Wasser und das etwa vorhandene Bicarbonat zu entfernen.

Ausgehend von unseren Erfahrungen bei der Umwandlung der Alkalisulfate in die Metaborate versuchten wir auch Salze mit höherem Äqui-

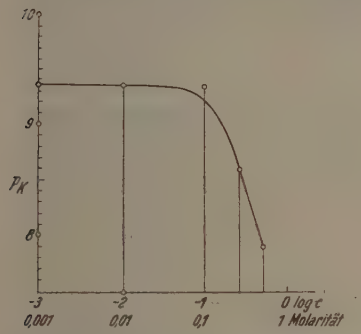

Abb. 1. Abhängigkeit der Dissoziationskonstante der Borsäure von der Konzentration.

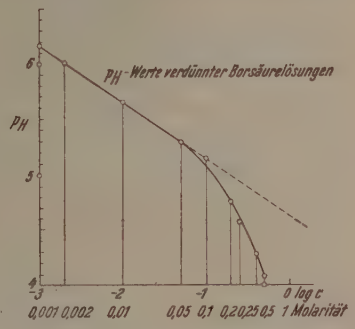

Abb. 2. Abhängigkeit des p_H von der Molarität der Borsäurelösung.

valentgewicht in diese überzuführen. Kaliumjodat wurde wegen seines hohen Äquivalentgewichtes von 214,02, seiner großen Formelreinheit und seiner Gewichtskonstanz an der Luft als geeignetste Substanz erkannt. Seine Umwandlung in das Kaliummetaborat kann ohne Gefahr für Platingeräte in kürzester Zeit durchgeführt werden. Die unbegrenzte Haltbarkeit seiner Lösung bietet einen weiteren Vorteil gegenüber Soda.

Die Titration von Boraten kann auf Schwierigkeiten stoßen, da die Dissoziationskonstante[5] der Borsäure von $^5/_{100}$ Molarität aufwärts unter Bildung von Polyborsäuren stark zunimmt (Abb. 1).

Diese Abnormität der Dissoziation wird noch deutlicher durch die in Abb. 2 dargestellte Abhängigkeit[6] des p_H von der Konzentration. Hier erkennt man, daß bei sehr verdünnten Lösungen ($^1/_{1000}$ m) eine Verdoppelung der Konzentration nur eine geringe Änderung im p_H (0,15 Einheiten), im Gebiet von $^1/_{10}$ molar aber eine rund dreimal größere Änderung (0,5 Einheiten) hervorruft.

Der zur Umwandlung des Alkalisulfates in Metaborat benötigte Überschuß an Borsäure bedingt in der zu titrierenden Lösung größere Bor-

säurekonzentrationen. Die Menge Alkali, die durch die starke Polyborsäure abgebunden wird, entgeht somit der Titration mit Salzsäure. Um diesen durch die zu hohe Borsäurekonzentration verursachten Fehler auszuschalten, waren wir gezwungen, in für Mikroverhältnisse ziemlich großem Volumen zu titrieren. Die dadurch vergrößerten Titrierfehler[7] wurden durch Doppeltitration[8] vermieden. Das Prinzip der Doppeltitration besteht darin, daß man aliquote Teile, am besten ein und zwei Drittel nacheinander auf den gleichen Farbton titriert. Man verwendet dazu zwei gleich große Jenaer Kölbchen mit möglichst gleicher Farbnuance des Glases. Das eine Drittel wird mit soviel destilliertem Wasser versetzt, daß nachher im Titrationsendpunkt in beiden Kölbchen gleiches Volumen vorliegt. Titriert man bei gleicher Indikatorzugabe auf den gleichen Farbton, so erhält man aus der Differenz der beiden Verbrauchsmengen den fehlerfreien Wert.*

Verbrauchen wir bei der Titration für zwei Drittel der auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Probe a ml Maßlösung, für ein Drittel b ml und bezeichnen wir den theoretischen Verbrauch für a mit a′ beziehungsweise für b mit b′, den Titrierfehler mit f, so erhalten wir den theoretischen Titrationswert x in ml der verwendeten Maßflüssigkeit wie folgt:

$$\begin{aligned} a &= {}^2/_3\, x = a' + f \\ b &= {}^1/_3\, x = b' + f \\ \hline a - b &= {}^1/_3\, x = a' - b' \\ x &= 3\,(a - b) \end{aligned}$$

Da f lediglich vom Endvolumen, der zugesetzten Indikatormenge und der Konzentration der Maßlösung abhängig ist, in unserem Falle also gleich groß ist, fällt es durch Subtraktion der beiden Gleichungen weg. Der nach *I. M. Kolthoff*[9] in Prozenten ausgedrückte absolute Titrierfehler ist natürlich zufolge seiner Abhängigkeit von der zu titrierenden Stoffmenge ungleich groß. Der sonst in der Mikromaßanalyse stets zu berücksichtigende Salzfehler kommt zufolge der großen Verdünnung nicht zur Wirkung (Vgl. *J. Mika*[2]). Eine durch die Verdünnung bewirkte Unschärfe des Umschlages kann durch eine Erhöhung der Indikatormenge leicht ausgeglichen werden. In Abb. 3 veranschaulichen wir die Abhängigkeit der Titrierfehler vom Endvolumen, von der Konzentration der Maßflüssigkeit und dem verwendeten Indikator.

So ist z. B. bei der Titration von Alkaliboraten mit verdünnter Salzsäure im Äquivalenzpunkt nicht allein das entsprechende Alkalineutralsalz,

* Nachlauffehler werden am besten dadurch vermieden, daß man jede Titration mit frisch gefüllter Bürette beginnt, die Maßlösung möglichst in einem Strahl zufließen läßt und nach der angegebenen Eichzeit (30 Sekunden!) abliest.

sondern je nach der vorgelegten Menge Alkaliborat auch die entsprechende Menge Borsäure vorhanden:

$$NaBO_2 + HCl + H_2O = NaCl + H_3BO_3.$$

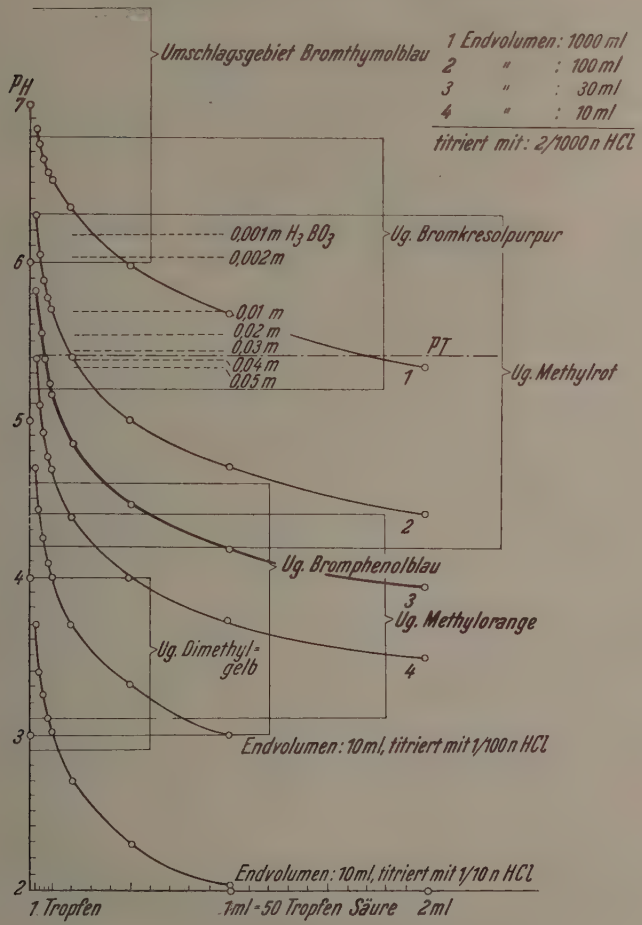

Abb. 3.

Das p_H des Äquivalenzpunktes weicht dann stets mehr oder weniger von 7 gegen das saure Gebiet ab. Je nach dem Endvolumen benötigt man z. B. 1 Tropfen (bei 10 ml Endvolumen) bis etwa 1,7 ml (bei 1000 ml Endvolumen) $^2/_{1000}$-n Salzsäure, um den Umschlagspunkt ($= p_T = 5{,}4$) von Methylrot-Methylenblau-Mischindikator zu erreichen. Der Fehler vergrößert sich mit dem Endvolumen, ebenso auch bei Verwendung säureunempfindlicherer

Indikatoren wie Methylorange und andere. Verwendet man dagegen eine konzentriertere Maßlösung, etwa eine $^1/_{100}$-n- oder gar nur $^1/_{10}$-n-HCl, so wird die Titrationskurve steiler und der Titrationsfehler kleiner.

Kurve 3 stellt den Idealfall dar. Durch ihr Endvolumen garantiert sie die Ausschaltung der Salzfehler und eine nicht zu hohe Borsäurekonzentration; auch bei der Umwandlung der Alkalisalze mit der 30fachen Borsäuremenge in die Metaborate bleibt die Borsäurekonzentration stets kleiner als 0,02 molar. Anderseits ist das Volumen jedoch noch klein genug, um ein steiles Kurvenanfangsstück zu ergeben, wodurch der Titrationsendpunkt schon mit weniger als 3 Tropfen $^2/_{1000}$-n-HCl erreicht wird und auch eine Borsäurekonzentrationsdifferenz, welche ja zwischen je zwei Bestimmungen a und b besteht, nicht in das Gewicht fällt; sie beträgt bei einer Konzentrationsdifferenz von 0,02 und 0,01 molarer Borsäure weniger als 1 Tropfen $^2/_{1000}$-n-HCl.

Durch Eintragung der p_H-Werte verschieden konzentrierter Borsäurelösungen ist ihr Einfluß auf den Umschlagspunkt verschiedener Indikatoren augenscheinlich. Für die Titration von Boraten eignet sich Methylrot-Methylenblau-Mischindikator am besten, da noch eine maximale Borsäurekonzentration von $^3/_{100}$ Molarität ohne Einfluß auf den Indikatorumschlag ist; bei Bromthymolblau und Bromkresolpurpur bedingt diese Konzentration schon einen vollkommenen Umschlag. Der Verwendung eines Indikators, welcher im saureren Gebiet umschlägt, steht, soweit sein Umschlagsintervall für diese verdünnten Maßlösungen noch anwendbar ist, kein Hindernis entgegen. Der Titrierfehler ist hier einzig und allein durch einen Säuremehrverbrauch bedingt, der durch die Doppeltitration ausgeschaltet werden kann. Als Beleganalysen seien hier die Titerstellungen einer $^2/_{1000}$-n-Boraxlösung mit einer $^2/_{1000}$-n-Salzsäure, deren Faktor wir gleich 1,000 setzten, gegen drei verschiedene Indikatoren angeführt (Tab. 1). Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, welchen Vorteil die Doppeltitration hat, da die direkt bestimmten Faktoren weit größere prozentuale Schwankungen aufweisen.

Tabelle 1. Doppeltitration von $^2/_{1000}$-n-Boraxlösung mit $^2/_{1000}$-n-Salzsäure ($f = 1{,}000$) unter Verwendung verschiedener Indikatoren.

Indikator	a 10 ml	b 5 ml	f_{direkt}*	a—b ml	$f_{Diff.}$†
Bromkresolpurpur	9,16	4,41	0,882	4,75	0,949
5,2 bis 6,8	9,30	4,56	0,912	4,74	0,948
Methylrot-methylenblau	9,50	4,74	0,948	4,76	0,952
	9,48	4,72	0,944	4,76	0,952
4,2 bis 6,3	9,47	4,71	0,942	4,76	0,952
Methylorange	10,43	5,70	1,140	4,73	0,946
3,1 bis 4,4	10,57	5,83	1,168	4,74	0,948

† f Diff. = durch Doppeltitration erhaltener Faktor.
* f direkt = aus dem Verbrauch für b errechneter Faktor.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens unter Anwendung der Doppeltitration ist, daß bei sämtlichen Titrationen der natürliche CO_2-Gehalt der verwendeten Lösungen außer acht gelassen werden kann. Es wurde vor keinem Endpunkt aufgekocht.

Selbstverständlich läßt sich die Methode der Doppeltitration auch auf alle Fällungstitrationen mit Vorteil anwenden, beziehungsweise mit ihr der Titrierfehler bestimmen.

Ausführung der Titerstellung von $^2/_{1000}$-n HCl mit KJO_3 (Arbeitsvorschrift).

Will man für die Titerstellung die für kleine Mengen zu ungenaue und umständliche Einwaage auf der Mikrowaage vermeiden (je Bestimmung etwa 8 mg KJO_3), so wägt man am besten 750 bis 800 mg des reinen Salzes auf der normalen Analysenwaage auf $^1/_{10}$ mg genau ab, löst zu einem Liter und entnimmt bei der Auffülltemperatur* genau 10 ml. Diese werden unter Zugabe von 2 bis 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig auf dem Sandbad bis zum Entweichen der ersten SO_3-Nebel eingedampft. Nach kurzem Auskühlen fügt man ungefähr 60 mg Borsäure hinzu, raucht den noch vorhandenen Rest an Schwefelsäure auf dem Sandbad ab und vertreibt die letzten Spuren über kleiner Flamme. Dabei beginnt unter Blasenwerfen und Verfärbung des Kaliumjodates die Zersetzung, deren Beendigung durch das Verschwinden der violetten Joddämpfe und am glasklaren Schmelzfluß zu erkennen ist. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 10 bis 20 Minuten mit der vollen Flamme eines Teclubrenners geglüht, ohne daß Verluste zu befürchten sind, da die Alkaliborate erst bei Gebläsetemperatur merklich flüchtig sind. Die vollständige Auflösung der Schmelze wird erst durch mehrmaliges Auslaugen des Platintiegels mit kleinen Mengen heißen Wassers auf dem Mikrowasserbad nach *W. Reich-Rohrwig*[10] mit kleinem Glaseinsatz erreicht. Nach dem Auffüllen auf 50 ml wird mit zwei aliquoten Teilen (am besten mit 25 ml und 10 ml) die Doppeltitration durchgeführt.

Beleganalysen: Unsere $^2/_{1000}$-n-Salzsäure wurde mit einer frisch bereiteten, ungefähr $^2/_{1000}$-n-Sodalösung (Faktor: 1,1315) unter Beachtung der üblichen Titrationsvorschriften eingestellt. Dieser Titer stimmte vollkommen mit dem auf dem neuen Wege mit KJO_3 erhaltenen über-

* Die Einhaltung der Auffülltemperatur auf mindestens $\pm$ 5° C ist notwendig, um den durch die Temperatur verursachten Volumfehler unter $^1/_{10}$% zu halten. Dieser Fehler wird nämlich erreicht, wenn die Temperatur bei der Entnahme aliquoter Teilmengen aus dem Meßkolben von der Auffülltemperatur um 5° C abweicht; gleich große Abweichungen von der Eichtemperatur der benützten Meßgeräte verursachen jedoch nur Fehler von Hundertstelprozenten des Eichvolumens.

ein. Zur Kontrolle wurde auch die Sodalösung auf dem Umwege über das Borat zur Titerstellung verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Titerstellung von $^2/_{1000}$-n-Salzsäure mit KJO_3.

	a ml	*b* ml	*a*—*b*	50 ml	$f_{Diff.}$
Sodalösung $f = 1{,}131$	9,245	4,62	4,625	—	0,978
$a = 8$ ml	9,29	4,64	4,65	—	0,974
$b = 4$ ml	9,25	4,60	4,65	—	0,974
Mischindikator	9,26	4,615	4,645	—	0,975
10 ml KJO_3-Lösung	9,78	3,86	5,92	19,74	0,974
umgew., ad 50 ml	9,66	3,76	5,90	19,66	0,978
$f = 1{,}923$	9,77	3,89	5,88	19,60	0,981
$a = 25$ ml $b = 10$ ml	9,75	3,82	5,93	19,77	0,973
Mischindikator					
20 ml Sodalösung um-	11,41	4,47	6,94	23,13	0,978
gewandelt, ad 50 ml	11,38	4,42	6,96	23,20	0,976
f = 1,131	11,46	4,54	6,92	23,07	0,981
$a = 25$ ml $b = 10$ ml	11,46	4,52	6,94	23,13	0,978
Mischindikator					

Zusammenfassung.

Nach Erörterung der theoretischen Grundlagen wird eine neue Methode der Titerstellung von $^2/_{1000}$-n-Säure durch Überführen von Kaliumjodat in das Borat empfohlen.

Ein aliquoter Teil (10 ml) von einer leicht in Vorrat zu haltenden Kaliumjodatlösung (750 bis 800 mg/l) wird im Platintiegel mit 2 bis 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, mit der rund 30fachen Borsäuremenge (60 mg) versetzt, vorsichtig abgeraucht und 10 bis 20 Minuten geglüht. Das so erhaltene Kaliummetaborat wird mit heißem Wasser herausgelöst, nach dem Erkalten in einem Meßkölbchen aufgefüllt (50 ml) und in 2 aliquoten Teilen (25 und 10 ml) mit $^2/_{1000}$-n-Salzsäure titriert. Aus der Differenz der beiden Verbrauche ergibt sich dann der richtige Wert. Diese sogenannte *Doppeltitration* kann auch sonst in der Maßanalyse (Fällungsanalyse) mit Vorteil zur Ausschaltung des Titrierfehlers benutzt werden.

Literatur.

[1] *Kolthoff, I. M.*, Pharm. Weekblad **63**, 37 (1926). — Vgl. *Kolthoff, I. M.*, Die Maßanalyse, Bd. 2, 2. Aufl., S. 96. Berlin: Julius Springer, 1931.

[2] *Mika, J.*, Die chemische Analyse: Bd. 42, Die exakten Methoden der Mikroanalyse. Stuttgart: Ferdinand Enke-Verlag, 1939.

[3] *Kolthoff, I. M.*, a. a. O., S. 97 (Bd. 2).
[4] *Kolthoff, I. M.*, a. a. O., S. 97 (Bd. 2).
[5] *Kolthoff, I. M.*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**, 501 (1926). — Vgl. *Kolthoff, I. M.*, a. a. O., S. 124 (Bd. 2).
[6] Die Kurven wurden von uns nach den Angaben von *Kolthoff, I. M.*, a. a. O., gezeichnet.
[7] *Kolthoff, I. M.*, Die Maßanalyse, Bd. 1, 2. Aufl., S. 119. Berlin: Julius Springer, 1930.
[8] *Ballczo, H.*, Chem. Z. **50**, 146 (1949).
[9] *Kolthoff, I. M.*, a. a. O., S. 119 (Bd. 1).
[10] *Reich-Rohrwig, W.*, Mikrochem. **12**, 189 (1933). – Vgl. *Hecht, F.* und *Donau, J.*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, S. 109. Wien: Julius Springer, 1940.

Ein neuer spezifischer Nachweis von Zinn (als SnJ_4).

Von

H. Jurány, Bremen.

(Mit 1 Abbildung.)

(Eingelangt am 29. August 1949.)

Der Nachweis sehr geringer Zinnmengen ist eine unerfreuliche analytische Verrichtung, weil es an eindeutigen und empfindlichen Identitätsreaktionen für Zinn mangelt. Die Auffindung einer spezifischen, mit einfachen Reagenzien ausführbaren Nachweisreaktion ist daher sehr wünschenswert. Die vorliegende Arbeit soll zur Lösung des Problems beitragen.

Bei der Ausarbeitung einer Mikroreaktion zum Nachweis von Pb in Form von $CsPbJ_3$[1] und der dazugehörigen Untersuchung etwaiger Störungsmöglichkeiten fielen mir einige lebhaft gefärbte Jodide und CsJ-Doppelverbindungen des Sn auf. Zwei der erhaltenen Reaktionen schienen mir wert zu sein, sie hinsichtlich ihrer Eignung zum Mikronachweis von Sn näher zu untersuchen.

Ich erhielt nämlich bei Versetzen einer $SnCl_2$-Lösung mit gesättigter NaJ-Lösung schöne goldgelbe Kristalle des regulären Systems; bei weiterem Zusatz von Cs-Ionen entstanden winzige schwarze kristalline Körnchen. Im Verlauf der Arbeit stellte ich fest, daß die erwähnten gelben und schwarzen Kristalle nicht von Sn (II), sondern von Sn (IV) gebildet werden. Es gelang, die goldgelben, mit der starken NaJ-Lösung erhaltenen Kristalle durch ihren Mikroschmelzpunkt von 146° als SnJ_4[2] zu identifizieren. Die Bildung der schwarzen Körnchen ist, wie ich später an Hand der Literatur fand, die Umkehrung einer von *Tananaeff* zum Nachweis von Cs beschriebenen Reaktion.[3] *Tananaeff* teilt ohne nähere Angabe die Zusammensetzung der Verbindung als $CsSnJ_5$ mit. Obgleich darnach letztere Reaktion bereits bekannt ist, wenn auch nicht ihre Verwendung zum Mikronachweis von Sn, möge sie hier doch noch einmal besprochen werden, da sie in bequemer Weise der erst-

genannten Reaktion (SnJ_4) als Bestätigungsreaktion angeschlossen werden kann.

Der Nachweis in Form von SnJ_4 ist bereits in seinen Erscheinungen während der Reaktionsausführung sehr charakteristisch und hat den Vorteil, daß andere, schwerlösliche Jodide bildende Kationen außer As nicht stören, weil die anfangs ausfallenden Jodide AgJ, PbJ_2, HgJ_2, CuJ, BiJ_3, TlJ_3 durch den Überschuß an hochkonzentrierter NaJ-Lösung sehr rasch wieder komplex gelöst werden. Die Reaktion sieht wie folgt aus: Die Probelösung wird zunächst zur Überführung der Sn (II)-Ionen in die vierwertige Stufe oxydiert und mit einem kleinen Tropfen einer gesättigten NaJ-Lösung versetzt. Bei Vorliegen von Sn (IV)-Ionen erfolgt eine kräftig-zitronengelbe Trübung, die sich beim Umrühren zunächst farblos, bei späteren Zusätzen mit gelber Färbung wieder klar auflöst. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis der Probetropfen eine ausreichende Konzentration an NaJ erreicht hat und plötzlich bleibende gelbe Impfstreifen im gelbgefärbten Probetropfen erscheinen. Unter dem Mikroskop erkennt man dann winzige zitronen- bis goldgelbe Würfel, mehr oder weniger gut ausgebildete Oktaeder, oktaederähnliche, facettierte Klumpen, meist verzerrt sechseckig, tetraedrische Formen und Ikosaeder, Wachstumsformen des regulären Kristallsystems, fast stets in Einzelkristallen (siehe Abb. 1). Zuweilen finden sich gelbe spießige Nadeln, die einzeln oder zu mehreren mit einem größeren Klumpenkristall verwachsen sind, wodurch sich oft eigenartige Formen (wie Shagpfeifen, Schwertformen u. a.) ergeben. Diese letztgenannten Nadeln und die Würfelformen sind als charakteristische Leitformen anzusehen. Kristallgröße: 8 bis 40 μ, vereinzelt bis 70 μ, durchschnittlich 10 bis 20 μ. Erfassungsgrenze 0,02 γ Sn. Im parallel-polarisierten Licht verhalten sich sämtliche Formen, auch die Nadeln, isotrop, sie gehören also dem regulären Kristallsystem an. Die Kristalle sind sehr empfindlich gegen Wasserzusatz; bei der geringsten Verdünnung verschwinden sie sehr rasch. Als weitere Eigenschaften sind zu nennen: sie sind löslich

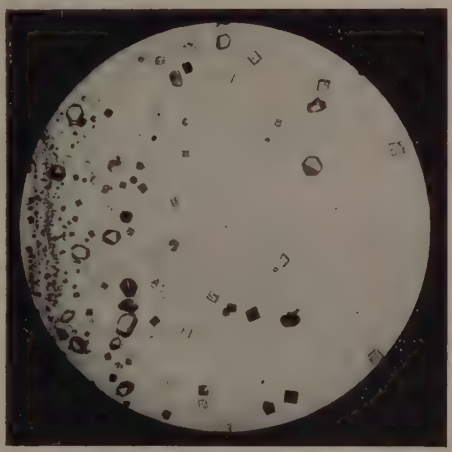

Abb. 1.

in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und lassen sich bei etwa 130° unzersetzt sublimieren, was sich gegebenenfalls für eine Mikroschmelzpunktbestimmung verwerten läßt.

Störungen treten ein durch As: eigelber, krümeliger, in überschüssiger NaJ-Lösung nicht löslicher Niederschlag; sowie durch Pt (IV)-Ionen: tief weinrote Färbung durch entstehende PtJ_6-Ionen; mit Cs entstehen schwarze Kriställchen von $CsSnJ_5$. Mit den übrigen, praktisch nicht in Betracht kommenden Kationen habe ich keine Störungen beobachtet.

Da die beschriebene Reaktion mit keinem der anderen analytisch in Betracht kommenden Kationen eintritt, halte ich sie für den Nachweis von Sn spezifisch.

Im selben Probetropfen läßt sich die erwähnte Reaktion mit Cs-Ionen durch Zugabe eines Körnchens CsCl oder Cs_2SO_4 anschließen. Unter dem Mikroskop kann man erkennen, daß sich rings um das Cs-Salzkriställchen winzige schwarze Körnchen von $CsSnJ_5$ bilden. Quadratische, rhombische und deltoide Umrisse: die Projektionsformen des Oktaeders. Das allmähliche Eindiffundieren der Cs-Ionen läßt sich nicht nur an der Neubildung der schwarzen Oktaeder, sondern auch an der Umfärbung von bereits vorhandenen gelben SnJ_4-Kristallen nach schwarz unter Beibehaltung der Kristallgestalt verfolgen. Kristallgröße: 2 bis 20 μ, vereinzelt bis 60 μ, im Durchschnitt 10 bis 15 μ. Erfassungsgrenze 0,02 γ (Sn). Kristallsystem: regulär (Oktaeder und kompliziertere Formen).

$CsSnJ_5$ ist nicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (besonders gute Sichtbarmachung durch Fortlösen der gelben Mutterlauge und der SnJ_4-Kristalle).

Die Reaktion läßt sich vorzüglich bei Abwesenheit von Au, Bi, Sb und As als Bestätigungsreaktion für den vorbeschriebenen Nachweis als SnJ_4 verwenden, ganz besonders, wenn man die erwähnte Umfärbung an SnJ_4-Kristallen beobachten kann. Sie besitzt aber nicht den hohen Grad von Spezifität wie die SnJ_4-Reaktion, da die Kristalle mit den ähnlich aussehenden des $CsAuJ_4$ verwechselt werden können. Bei aufmerksamer Betrachtung läßt sich jedoch eine gute Unterscheidungsmöglichkeit beobachten, nämlich die Farbe des an den Kristallflächen reflektierten auffallenden Lichtes: Die Oktaeder des $CsSnJ_5$ reflektieren das Licht weiß, wie polierter schwarzer Marmor, wohingegen die meist als Würfel und in kreuzförmigen Durchwachsungszwillingen auftretenden, ebenfalls schwarzen Kristalle des $CsAuJ_4$ einen gelben Messingglanz zeigen. Eine weitere Verwechslung ist möglich bei Anwesenheit von Tl (III) (schwarze TlJ_3-Körnchen); diese erscheinen jedoch bereits bei der Behandlung mit NaJ-Lösung.[4] Sonst treten noch Störungen auf durch gleichzeitige Anwesenheit von Bi (rote hexagonale Blättchen von Cs_2BiJ_5), Sb (orange hexagonale Blättchen von Cs_2SbJ_5), As (gelbe hexagonale

Blättchen von AsJ_3, die sich mit Cs-Ionen grau verfärben), Pt (IV): tiefweinrote Färbung verhindert die Erkennbarkeit. Bei den übrigen, praktisch in Frage kommenden Kationen aller Gruppen habe ich keinerlei Störungen beobachtet.

Die schwarze $CsSnJ_5$-Verbindung wird ebenfalls, jedoch langsamer als SnJ_4, bei Wasserzusatz zersetzt (Entfärbung und Auflösung). Dieser Umstand ermöglicht die Erkennung von gleichzeitig vorhandenem Pb: bei Zusatz von wenig Wasser erscheinen dann die gelbgrünen Nadeln des $CsPbJ_3$[1] und, aus letzterem, durch hydrolytische Aufspaltung gebildet, gelbe, sechsseitige Blättchen von PbJ_2, die man gut im auffallenden Licht an ihrem lebhaften Glitzern erkennen kann. Ist Tl (III) vorhanden, entstehen ziegelrote Würfel, Oktaeder und pseudohexagonale Pinakoide,[4] neben denen die schwarzen $CsSnJ_5$-Kristalle gut erkennbar sind. In Zweifelsfällen bietet die Betrachtung im auffallenden Licht sowie bei steilgestelltem Spiegel, wie im experimentellen Teil beschrieben, gute Unterscheidungsmöglichkeit.

Ausführung der Reaktion.

Vor der Ausführung der Reaktion muß die Probelösung oxydiert werden, wofür das Kochen mit konzentrierter HCl nach Zusatz einiger Körnchen $KClO_3$ zu empfehlen ist. Ein Tropfen der oxydierten Lösung wird vorsichtig auf dem Objektträger zur Trockene verdampft und mit einem Tropfen 10%iger Salzsäure wieder gelöst. Darauf wird ein Tropfen einer gesättigten Natriumjodid-Lösung zugesetzt; bei Anwesenheit von Sn erfolgt eine dichte zitronengelbe Trübung, die sich bei Umrühren mit einem spitzen Glasstäbchen zuerst farblos wieder auflöst; bei späteren Zusätzen erfolgt ebenfalls Lösung, jedoch mit gelber Farbe. Der Zusatz von NaJ-Lösung muß so lange wiederholt werden, bis beim Umrühren die ersten bleibenden gelben Impfstreifen auftreten, womit die Reaktion als gelungen anzusehen ist. Zur Erzielung guter Kristalle ist es wichtig, die Reaktion sofort nach Auftreten der ersten wenigen bleibenden Impfstreifen abzubrechen, weil sich dann nach meinen Erfahrungen die Kristalle am besten ausbilden, andernfalls jedoch klein und schlecht entwickelt ausfallen. Unter dem Mikroskop beobachtet man die oben beschriebenen gelben SnJ_4-Kristalle des regulären Systems, die allmählich wachsen und vereinzelt am Rande des Tropfens bernsteinfarbene Individuen von beachtlicher Größe bilden können (bis zu 100 μ). Für Sn besonders kennzeichnend sind die würfligen und quadratischen Formen, die in jedem Präparat zu finden sind, sowie — allerdings nicht immer entstehende — spießige Nädelchen, die einzeln oder zu mehreren mit einem größeren Kristallklümpchen verwachsen sind. Im polarisierten Licht ist keine Doppelbrechung zu beobachten. Kristallgröße: 8 bis 40 μ, im Durchschnitt 10 bis 20 μ. Erfassungsgrenze 0,02 γ Sn.

Störungen treten ein durch As (V): bei Zusatz der NaJ-Lösung fällt sofort ein eigelber krümeliger Niederschlag aus, der sich nicht in der überschüssigen NaJ-Lösung lösen läßt. Bei Vorliegen von Cu, Bi, Sb, Au, Tl, Ag, Hg, Pb erfolgt bei Zusatz des ersten NaJ-Tropfens Bildung der bekannten gefärbten Jodid-Niederschläge, die sich jedoch bei weiterem Zusatz von NaJ-Lösung komplex wieder auflösen. Bei Anwesenheit von As, Bi, Cu, Sb, Au, Tl erfolgt sofort Gelb- oder Braunfärbung. Die praktisch in Betracht kommenden Kationen aller Gruppen, mit Ausnahme von As und komplexem Pt (IV) (kräftige bordeauxrote Färbung durch entstehende PtJ_6-Ionen), stören die Bildung der SnJ_4-Kristalle nicht.

Zur Bestätigung des Nachweises läßt sich im selben Tropfen eine weitere Reaktion, nämlich die Bildung der schwarzen $CsSnJ_5$-Kristalle anschließen. Man schiebt dazu vorsichtig ein Mikrokörnchen CsCl oder Cs_2SO_4 in den Rand des Tropfens. Unter dem Mikroskop läßt sich dann rings um das Cs-Salzkörnchen die Bildung winziger schwarzer Punkte beobachten, die bei guter Ausbildung quadratische oder rhombische oder deltoide Umrisse haben und im auffallenden Licht weiße Reflexe zeigen. Kristallgröße durchschnittlich 5 bis 15 μ. Erfassungsgröße 0,02 γ Sn. Das Vordringen der Cs-Ionen in das Tropfeninnere läßt sich an der fortschreitenden Ablagerung der schwarzen Körnchen verfolgen; dabei bleiben die bereits vorhandenen gelben SnJ_4-Kristalle nicht verschont. Unter Beibehaltung ihrer Gestalt verfärben sie sich nämlich über grau nach schwarz. Für diese Beobachtung ist es sehr vorteilhaft — wie überhaupt stets bei farbigen Kristallen —, zur scharfen Unterscheidung kleinerer gelber, infolge Totalreflexion dunkel erscheinender Kriställchen von den schwarzen, im auffallenden Licht (bei völlig abgeblendetem Beleuchtungsspiegel) zu betrachten, wobei die gelben Kristalle durch ihre gelben Lichtreflexe auffallen, die schwarzen dagegen nicht zu sehen sind. Zur guten Hervorhebung der schwarzen Kriställchen stellt man den Beleuchtungsspiegel steil, etwa in einem Winkel von 70 bis 80°, so daß man bei etwa Viertelbeleuchtung ein gelblichgraues Gesichtsfeld erhält, in dem die gelben Kriställchen an Sichtbarkeit stark zurücktreten, die schwarzen dagegen, selbst die allerkleinsten, scharf zu erkennen sind.

Bei der $CsSnJ_5$-Reaktion können mancherlei Störungen auftreten, die bereits oben (im ersten Teil) besprochen worden sind. Die Reaktion tritt auch mit bereits abgeschiedenem Cs_2SnCl_6 oder Rb_2SnCl_6 ohne weitere Vorbehandlung ein. Bei der Ausführung der $CsSnJ_5$-Reaktion ist auf einen gelben Messingglanz etwaiger $CsAuJ_4$-Kristalle zu achten.

Durch Behandeln metallischen Zinns mit konzentrierter Salpetersäure erhaltene Metazinnsäure läßt sich durch Erwärmen mit konzentrierter HCl für die beschriebenen Reaktionen in Lösung bringen. Liegt

SnO_2 in geglühter Form vor (z. B. in Aschen von Lebensmitteln), ist es schwer mit Säuren in Lösung zu bringen; in solchen, wie auch in anderen Fällen in denen es sich um die Isolierung von Sn-Ionen handelt, verwende ich folgendes einfache Aufschlußverfahren: die Substanz wird mit der doppelten bis dreifachen Menge einer Mischung von $Na_2S_2O_3$ mit K_2CO_3 (1 : 1) auf einer Porzellanscherbe geschmolzen, bis das eigenartige orange Fluoreszieren der Schmelze nachläßt. Bei anschließender Erwärmung der erkalteten Schmelze im Wasser scheiden sich die Sulfide und Hydroxyde der ersten bis dritten Gruppe ab, während die Sn-Gruppe als Sulfosalze, die Erdalkalien und Magnesium und Alkalien in gelber Lösung bleiben. Das Filtrat wird vorsichtig angesäuert. Ist der ausfallende Niederschlag rein gelb, kann nur Sn, das durch die $Na_2S_2O_3$-Behandlung zu gelbem SnS_2 oxydiert worden ist oder As vorliegen. Bei braunen oder schwarzen Niederschlägen können noch andere Elemente der Sulfogruppe (Sb, Au, Pt, V, Mo) vorhanden sein.

Der Niederschlag wird abzentrifugiert und durch Kochen mit HCl + $KClO_3$ in Lösung gebracht. Es ist dann weiter wie oben beschrieben zu verfahren. Ob dieser Aufschluß auch mit mineralischem Zinnstein gelingt, konnte ich nicht feststellen, weil mir letzterer nicht zur Verfügung stand.

Zusammenfassung.

Es wird eine Mikroreaktion zur spezifischen Identifizierung von Sn beschrieben, bei der Sn in Form von SnJ_4 (gelbe Kristalle des regulären Systems) abgeschieden wird. Der Nachweis kann in demselben Tropfen durch eine weitere Reaktion, nämlich durch die Bildung von schwarzen Oktaederchen von $CsSnJ_5$ bestätigt werden. Erfassungsgrenze bei der Reaktionen 0,02 γ Sn.

Störungsmöglichkeiten und ein Aufschlußverfahren zur Isolierung von Sn werden beschrieben.

Summary.

A microreaction for the specific identification of Sn is described, in which Sn is precipitated as SnJ_4 (yellow crystals of the regular system). The test may be confirmed in the same drop, vz. by the formation of black octahedra of $CsSnJ_5$. Limit of identification of both reactions: 0,02 γ Sn. Possibilities of interference and a procedure for the isolation of Sn are discussed.

Literatur.

[1] *Jurány, H.*, Mikrochem. **33**, 14 (1939).
[2] *Schmidt, E.*, Ausführl. Lehrb. d. Pharmaz. Chemie, Bd. I, S. 606. Braunschweig: Vieweg & Sohn, 1919.
[3] *Tananaeff, N. A.*, Z. anal. Chem. **88**, 345 (1942).
[4] *Jurány, H.*, Mikrochem. **34**, 399 (1949).

Zum Nachweis der schwefligen Säure und des Schwefeldioxyds.

Von

H. Jurány, Bremen.

(Eingelangt am 29. August 1949.)

Die für den Nachweis der schwefligen Säure meist verwendete Kaliumjodatstärkereaktion beruht auf der starken Reduktionsfähigkeit des Schwefeldioxyds. Während das SO_2 reduzierend auf das KJO_3 einwirkt, wobei als sichtbares Zwischenglied erscheinendes freies Jod den Eintritt der Reaktion erkennbar macht (blaue Jodstärkeanlagerung), wird es seinerseits zu SO_3 bzw. Sulfation oxydiert. Dieser vorwiegend in der Lebensmittelchemie verwendete Nachweis genügt zwar für praktische Zwecke. Im wissenschaftlichen Sinne ist er jedoch nicht als exakt zu bezeichnen; denn der Eintritt der Reaktion beweist nicht das Vorhandensein von SO_2, sondern er zeigt nur an, daß ein flüchtiger, reduzierend wirkender Stoff vorliegt. Es läßt sich vorstellen, daß auch andere flüchtige Substanzen mit genügend hohem Reduktionspotential die gleiche Erscheinung zeigen, so z. B. flüchtige Aldehyde oder organische Säuren. Der Nachweis wäre exakt, wenn es gelänge, das als Oxydationsprodukt entstandene Sulfation eindeutig zu identifizieren, was keine Schwierigkeiten bieten sollte, da an eindeutigen Sulfatnachweisreaktionen kein Mangel besteht. Könnte man außerdem den Reduktionsvorgang durch eine Entfärbung sichtbar machen, so ließe sich eine Vor- und Hauptprobe im selben Arbeitsgang vereinigen.

Der nachstehend beschriebene SO_2-Nachweis ist auf dem Ebengesagten aufgebaut. Das Prinzip der Methode ist äußerst einfach: Gaskammerversuch; als entfärbbares Oxydationsmittel wird $KMnO_4$-Lösung als „hängender Tropfen" verwendet, die durch das aus der Probe durch Säurezusatz freigemachte SO_2 entfärbt wird (sichtbarer Reduktionsvorgang). Hierbei ist es günstig, daß das als sichtbares Reduktionsprodukt aus der $KMnO_4$-Lösung entstandene MnO_2 sich sofort wieder

mit neuem SO_2 zu farblosem MnS_2O_6 umsetzt, das seinerseits wieder von überschüssigem Permanganat zu farblosem $MnSO_4$ oxydiert wird. Da die Umsetzung des ausfallenden braunen MnO_2 zu einer löslichen farblosen Verbindung gerade dem SO_2 eigen ist, ist durch die völlig wasserklare Entfärbung des $KMnO_4$ und des MnO_2 eine selektive Vorprobe auf SO_2 gegeben. Bei anderen $KMnO_4$ reduzierenden Stoffen — außer H_2S — bleibt die Reaktion bei der Bildung des MnO_2 stehen. Als Endprodukt der Reaktion bleibt eine wasserklare farblose $MnSO_4$-haltige Lösung, in der das SO_4-Ion beliebig durch eine der vier folgenden Kristallreaktionen identifiziert werden kann, nämlich 1. als $BaSO_4$, 2. als $CaSO_4$, 3. als Ag_2SO_4, 4. als Benzidinsulfat.

Meine Versuche verliefen in dem geschilderten Sinne; es gelang noch, 1 γ SO_2 nachzuweisen.

Störung erfolgt durch Anwesenheit von säurezersetzlichen Halogeniden, Cyaniden, Thiosulfaten und Sulfiden. Halogen-, Thiosulfat- und Cyan-Ionen lassen sich durch Zusatz von überschüssigem Ag_2SO_4 zur Probesubstanz binden. Zur Zurückhaltung von H_2S ist ein beträchtlicher Überschuß an Ag_2SO_4 erforderlich. Theoretisch ist allerdings eine Komplikation insofern zu befürchten, als SO_2 mit H_2S unter Bildung von freiem Schwefel reagieren kann. Es ist daher dafür zu sorgen, daß das S-Ion bereits vor der Nachweisreaktion des SO_2 als unlösliches Sulfid abgeschieden wird. Bei Anwesenheit von viel S-Ionen wird in der Tat die Empfindlichkeit des SO_2-Nachweises herabgesetzt.

Es gelang, einen weiteren Kristallnachweis von SO_2, ebenfalls in Form von Ag_2SO_4, aufzufinden. Ich ließ das in der Gaskammer freigemachte SO_2 gegen einen hängenden Tropfen einer hochkonzentrierten $AgNO_3$-Lösung strömen. Auf der Oberfläche des $AgNO_3$-Tropfens bildete sich ein weißes Häutchen, das bei mikroskopischer Betrachtung winzige kurze Nädelchen erkennen ließ. Diese bestehen vermutlich aus Ag_2SO_3. Sie zeigen sehr geringe Doppelbrechung und schiefe Auslöschung um 25° herum. Nach Verlauf von etwa einer Viertelstunde war ein Teil der Nädelchen verschwunden und an ihrer Stelle neue, etwas größere Kristalle, nämlich rhombische Bipyramiden, erschienen, deren Eigenschaften mit denen von Ag_2SO_4 übereinstimmen (Autoxydation). Mit dieser Reaktion konnten noch 5 γ SO_2 nachgewiesen werden. Verwendete ich ceteris paribus als hängenden Tropfen eine gesättigte Lösung von $AgNO_3$ in 30%igem H_2O_2 (Perhydrol), so erhielt ich bei Vorliegen geringer Mengen SO_2 die rhombischen Bipyramiden des Ag_2SO_4, mit größeren Mengen SO_2 entstand das weiße Häutchen aus Ag_2SO_3-Nädelchen mit eingestreuten größeren Ag_2SO_4-Kristallen; allmählich setzen sich auch die Ag_2SO_3-Nädelchen zu größeren Ag_2SO_4-Kristallen um. Hinsichtlich der Störungen und deren Vermeidung gilt das im vorigen Absatz Gesagte.

Ausführung der Reaktionen.

Die auf Sulfit bzw. SO_2 zu prüfende Lösung wird in einer Mikrogaskammer mit einigen Tropfen 25%iger H_3PO_4 angesäuert. Darüber wird ein Objektträger mit einem an der Unterseite hängenden Tropfen einer stark verdünnten $KMnO_4$-Lösung (etwa 0,01 n) gelegt. Bei Vorhandensein von SO_2 ist eine am Rande des $KMnO_4$-Tropfens einsetzende, allmählich gegen die Mitte vorschreitende wasserklare Entfärbung zu beobachten, während die noch nicht entfärbte $KMnO_4$ langsam einen bräunlichen Farbton annimmt (kolloidales MnO_2) und ein dünnes braunes Häutchen von MnO_2 abscheidet. Nach einiger Zeit hat sich der ganze Tropfen entfärbt. Falls mit Störung durch Halogenide, Cyanide oder H_2S zu rechnen ist, ist der Probelösung vor der Ansäuerung ein Überschuß an aufgeschlämmtem Ag_2SO_4 zuzusetzen. Sobald das gesamte $KMnO_4$ völlig und ohne Trübung entfärbt ist, was man bereits als eine positive Vorprobe auf SO_2 ansehen kann, kann darin das entstandene SO_4-Ion identifiziert werden. Falls ganz besonders geringe Mengen SO_2 vorliegen, wird nur ein schmaler Saum des $KMnO_4$-Tropfens entfärbt. Dieser genügt für die Mikroidentifikation.

Die Identifizierung des SO_4-Ions erfolgt durch eine der folgenden Reaktionen:

1. Man fügt einen Tropfen einer salzsauren $BaCl_2$-Lösung zu; es entsteht die bekannte weiße Trübung von $BaSO_4$.

2. Man fügt einige Körnchen Ca-Acetat zu; es bilden sich Nadeln und Büschel des $CaSO_4 . 2\,H_2O$, wofür schwalbenschwanzartige Einkerbungen an Zwillingskristallen sehr charakteristisch sind. An geeigneten Einzelkristallen läßt sich zwischen gekreuzten Nikols schwache Doppelbrechung und schiefe Auslöschung von zirka 40° erkennen.

3. Man setzt einige Mikrokörnchen von $AgNO_3$ zu; es erfolgt langsame Bildung von Ag_2SO_4-Kristallen.[1] Rhombische Bipyramiden oder Platten mit rhombischem Umriß und spitzem Winkel von 60°, sowie Prismen mit beiderseits stumpfwinkligem Endabschluß. Kristallsystem: rhombisch. Polarisationsfarben grau bis weiß I. Ordnung. Auslöschung: symmetrisch bzw. gerade. Additionsfarben: α-längs in Richtung der längeren Achsen an den Kristallen mit rhombischem Umriß, γ-längs bei den Prismen. Die Reaktion läßt sich nach *I. M. Korenman*[2] variieren, indem man den entfärbten Tropfen vor der Zugabe des $AgNO_3$ erneut mit einer Spur $KMnO_4$-Lösung blaß-rosa anfärbt und erst dann das $AgNO_3$ zugibt. Es bildet sich dann das Doppelsalz des Ag-Permanganat-Sulfats ($Ag_2SO_4 . AgMnO_4$) von gleichen Kristallformen wie das Silbersulfat, aber von violett-grauer bis fast schwarzer Farbe.

4. Man fügt einen Tropfen einer wäßrigen, schwach essigsauren, gesättigten Lösung von Benzidinacetat zu: Trübung durch winzige Nädelchen von Benzidinsulfat.[3]

Mit dem positiven Eintritt einer dieser Reaktionen ist das Vorhandensein von SO_2 nachgewiesen. Erfassungsgrenze: zirka 1 γ SO_2.

Für den im ersten Teil besprochenen Nachweis als Ag_2SO_3 wird die Reaktion ebenfalls in der Gaskammer ausgeführt. Die Probelösung wird auch mit verdünnter H_3PO_4 angesäuert, das freigemachte SO_2 aber gegen einen hängenden Tropfen einer gesättigten wäßrigen Lösung von $AgNO_3$ strömen gelassen. Bei Vorhandensein von SO_2 überzieht sich die Oberfläche des $AgNO_3$-Tropfens vom Rande her mit einem dünnen weißen Häutchen, das aus winzigen, beiderseits zugespitzten Nädelchen von höchstens 50 μ Länge besteht. Im polarisierten Licht sehr schwache Doppelbrechung mit schiefer Auslöschung (um 25° herum; am besten mit Gipsblättchen Rot I zu beobachten). Additionsfarben: α-längs. Im Verlauf von etwa 10 Minuten kann man die Bildung von farblosen rhombischen Bipyramiden (Ag_2SO_4) beobachten. Erfassungsgrenze: 5 γ SO_2. Man kann die Oxydation des Ag_2SO_3 zu Ag_2SO_4 durch Verwendung einer gesättigten Lösung von $AgNO_3$ in 30%igem H_2O_2 an Stelle des erstgenannten hängenden $AgNO_3$-Tropfens beschleunigen. Man erhält dann sofort am Tropfenrande die besprochenen rhombischen Bipyramiden von Ag_2SO_4, bei Vorliegen reichlicher Mengen SO_2 bildet sich außerdem das Ag_2SO_3-Häutchen, das sich allmählich zu Ag_2SO_4-Kristallen umsetzt.

Cl-, Br-, CN-, S_2O_3- und S-Ionen stören, können aber durch Zusatz von reichlich Ag_2SO_4 zur Probelösung gebunden werden. Die Anwesenheit von H_2S-abspaltenden Sulfiden setzt die Empfindlichkeit des Nachweises stark herab.

Zusammenfassung.

Es wird ein Gaskammer-Mikronachweis von SO_2 beschrieben, bei dem freigemachtes SO_2 gegen einen hängenden Tropfen von $KMnO_4$ strömt. Eintretende Entfärbung zeigt die reduzierende Wirkung des SO_2 an (Vorprobe). Die endgültige Identifizierung der als Endprodukt gebildeten SO_4-Ionen erfolgt durch deren Nachweis mit vier verschiedenen, im Text beschriebenen Reaktionen. Erfassungsgrenze: 1 γ SO_2.

Ein weiterhin aufgefundener Nachweis besteht in der Bildung von Ag_2SO_3 (Nädelchen) ebenfalls im Gaskammerversuch mit anschließender Oxydation zu Ag_2SO_4 (rhombische Bipyramiden). Erfassungsgrenze: 5 γ SO_2. Störungsmöglichkeiten und deren Vermeidung werden besprochen.

Summary.

A microtest for SO_2 performed in a gas chamber is described in which SO_2 is set free towards a hanging drop of $KMnO_4$ solution. Discoloration indicates the reducing efficacy of the SO_2 (preliminary test). The definitive identification of SO_4-ions — the final produce arisen in the reaction —

is performed by means of 4 different reactions described in the text (main test). Limit of identif.: 1 γ SO_2.

Another test consists in the formation of Ag_2SO_3 (tiny needles) followed by spontaneous oxydation to Ag_2SO_4 (rhombic bipyramids). Limit of identif.: 5 γ SO_2. Possibilities of interference and their avoidance are discussed.

Literatur.

[1] *Denigès, G.*, Bull. soc. pharm. Bordeaux **64**, 57 (1926), durch Z. anal. Chem. **71**, 247 (1927) und Chem. Zentr.-Bl. **97**, II, 273 (1926).

[2] *Korenman, I. M.*, Chem. J. Ser. B., Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 938 (1937) durch Z. anal. Chem. **118**, 119 (1939/40) und durch Chem. Zentr.-Bl. **109**, I, 4696 (1938).

[3] *Geilmann, W.*, Chemikerkalender 1932, 53. Jahrg., 2. Teil, S. 338. Berlin: Julius Springer, 1932.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Über den Scandiumgehalt einiger Mineral- und Trinkwässer.

Von

G. Beck.

(Eingelangt am 5. Oktober 1949.)

Da das Scandium in kleinen Mengen allgemein in den Gesteinen verbreitet ist,[1] so schien es nicht aussichtslos, es in Mineralquellen aufzufinden, denn diese enthalten oft gewisse Elemente in angereicherter Menge. Der Gehalt an Schwermetallen in diesen Lösungen ist aus chemischen Gründen im allgemeinen nur gering, so daß mit einer relativ einfachen Methode die Isolierung und der Nachweis des Scandiums möglich ist, denn langwierige Trennungen fallen weg.

Es wurden jeweils 1 bis 1,5 l — bei scandiumreicheren Quellen genügen schon 0,5 l — in Quarzschalen unter Zusatz von Perchlorsäure eingedampft, bis dichte weiße Nebel auftraten. Dies bezweckt, die Spuren Fluor, die immer anwesend sind[2] und die die Isolierung des Scandiums stören, zu verjagen. Die Perchlorsäure ist der Schwefelsäure vorzuziehen, weil das viele Calciumsulfat lästig fällt. Die zurückbleibenden Salze wurden mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, vom Gips abzentrifugiert, mit Ammoniumchlorid versetzt, mit Ammoniak gefällt und aufgekocht. Nach mehrmaligem Auswaschen wurde der Niederschlag in wenig Salzsäure (0,5 ccm 15%ig) gelöst, mit Ammoniak gefällt, abzentrifugiert und der durch Eisenhydroxyd mehr oder weniger braun gefärbte Niederschlag mit wenig Ammoniak und Ammoniumcarbonat behandelt, um das Scandium als Ammoniumscandiumcarbonat herauszulösen. Es gehen dabei allerdings auch geringe Mengen Eisen und Aluminium in Lösung. Nach dem Abzentrifugieren wurde die klare Lösung (I) geteilt. Ein Teil wurde gekocht, bis alles Ammoniumcarbonat vertrieben war, und je nach dem Scandiumgehalt eine mehr oder weniger starke Trübung von $Sc(OH)_3$ auftrat, vermengt mit den Spuren von Eisen- und Aluminiumhydroxyd. Je nach der Stärke der Trübung läßt sich nach einiger Übung auf einen geringeren oder größeren Gehalt an Scandium schließen,

wobei die immer anwesenden Spuren von Al und Fe zu berücksichtigen sind. Von einem anderen Teil der Lösung I wurden 3 Tropfen auf einen Objektträger gebracht und mit 2 Tropfen einer gesättigten Natriumfluoridlösung und einigen Körnchen Kobaltihexamminchlorid verrieben. Nach 5 bis 10 Minuten erscheinen die charakteristischen kubischen Würfelchen von Kobaltihexamminfluoroscandiat $[Co(NH_3)_6]ScF_6$, die bei starker Vergrößerung von den viel größeren Oktaedern des Aluminiumsalzes leicht unterschieden werden können. 10 γ Sc/ccm geben gerade noch eine beobachtbare Fällung, was eine annähernde Schätzung des Scandiums erlaubt. Ein dritter Teil der Lösung I wurde mit 1 Tropfen Schwefelammon versetzt, vom FeS abzentrifugiert und mit Chinalizarin in Isoamylalkohol auf Scandium geprüft.[3]

Tabelle 1.

Quelle	γ Sc/l	mg HCO_3^-/l	mg K/l	mg Fe/l
Tarasp Lucius	60	7372	168	6,1
(Grb.) Emerita	50	6887	152	6,3
Bonifacius	25	4330	25	9
Passugg Ulricus	30	5731	46	11,7
(Grb.) Fortunatus	20	6547	10	18,3
Belvedra	20	2074	9,8	10,5
Helene	20	3261	52	1,8
Theophil	25	—	—	—
Fideris (Graubünden)	50	1840	19,2	4,7
Serneus „	25	546	5,7	0,15
Disentis „	20	240	5,6	3,1
Schinznach-Bad	15	288	22	0,2
Lenk Balmquelle	8	381	0,2	7,4
Heustrich (Kandertal)	8	515	28	< 1
Bergün (Graubünden)	5	142	3,6	3,3
Baden Therme	5	481	68	Spuren
Aarewasser, Bern	10	—	—	—
Leitungswasser	3	—	—	—

In Tabelle 1 sind die Resultate zusammengestellt. Es ist daraus ersichtlich, daß der Scandiumgehalt der Quellen in groben Zügen parallel dem Carbonatgehalt geht. In der Erdrinde ist das Verhältnis Sc : Fe ungefähr gleich 1 : 10000, es steigt in den Quellen dagegen bis auf 1 : 100, d. h. das Scandium ist gegenüber dem Eisen bis um das Hundertfache angereichert. Nun ist bekannt, daß das Scandium mit Alkalicarbonaten lösliche Komplexsalze liefert, die im Falle des Natriums in der Siedehitze zum Teil ausfallen, aber im Liter immer noch 0,4 bis 1,2 g Sc_2O_3 gelöst halten.[4] Die aus der Tiefe im Erdinnern aufsteigenden Alkalicarbonatlösungen haben daher Gelegenheit, aus der Umgebung das Scandium bevorzugt auszulaugen.

Im einzelnen ist noch zu bemerken, daß der Nachweis des Scandiums in 1 l Leitungswasser nicht gelang, erst als 6 l eingedampft wurden, fiel die Probe positiv aus. Ferner fällt der relativ niedrige Wert bei der Ulricus- und der Fortunatusquelle von Passugg auf. Es ist aber zu bemerken, daß in den untersuchten Proben der Eisengehalt deutlich geringer war als üblich angegeben (Fe 11,7, Al 0,1 bzw. Fe 18,3, Al 3,4). Die mit Ammoniak ausgefällten Hydroxyde ($Al(OH)_3$) waren fast weiß mit nur schwacher Gelbfärbung.[5]

Man sieht auch, daß in einigen Quellen der Scandiumgehalt gegenüber dem Trink- und Leitungswasser auf das 20fache erhöht ist, und es ist nicht ausgeschlossen, daß die Wirkungen von Trinkkuren zum Teil gerade auf der Anwesenheit von solchen Spurenelementen beruhen.

Literatur.

[1] *I.* und *W. Noddak*, Naturwiss. **18**, 757 (1930). — *V. M. Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Oslo 1938.

[2] *Th. von Fellenberg*, Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Bern **39**, 124 (1948).

[3] *G. Beck*, Mikrochem. **34**, 282 (1949).

[4] *W. Fischer* und *R. Bock*, Z. anorg. allg. Chem. **249**, 163 (1942).

[5] Vgl.: Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz, herausgegeben vom Schweiz. Verein analyt. Chemiker, Bern 1937.

Buchbesprechungen.

Analytical Chemistry and Chemical Analysis 1948. Proceedings of the International Congress on Analytical Chemistry Utrecht, 1948. X, 437 S. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, Inc., 1949. fl. 11,90.

Der ursprünglich als Sonderheft der „*Analytica Chimica Acta*" (Vol. 2) erschienene Bericht über die internationale Analytikertagung in Utrecht 1948 liegt als Abdruck in Buchform vor und wird somit einem größeren Leserkreis zugänglich. Er enthält die Mehrzahl der bei dieser Gelegenheit vorgetragenen Originalabhandlungen sowie die Eröffnungsansprache des Präsidenten des Kongresses, *C. J. van Nieuwenburg*, und das in der letzten Sitzung von *P. E. Wenger* dargebotene Résumé. Der Widergabe der einzelnen Vorträge ist in knappen Worten die sich daraus ergebende Diskussion beigefügt. Deren Durchsicht bietet Anlaß, dem Bedauern Ausdruck zu geben, daß trotz des internationalen Charakters der Veranstaltung eine Reihe von Fachvertretern (z. B. auch aus Österreich) keine Möglichkeit hatten, an der Tagung teilzunehmen. Wir sind der Ansicht, daß etwa auf dem Gebiet der organischen Elementaranalyse manche experimentelle Erfahrung unerwähnt geblieben ist, wie dies wohl hinsichtlich der Sauerstoff- und der Schwefelbestimmung offenkundig zutage trat und empfunden wurde.

Schon die Eröffnungsansprache des Präsidenten wies auf die zunehmende Bedeutung physikalischer Methoden für die Aufgaben des Analytikers hin. Diese Tendenz kommt auch klar zum Ausdruck in einer großen Zahl der veröffentlichten Referate. Wir halten es aber für äußerst dankenswert, daß *van Nieuwenburg* eindeutig feststellte, daß die Analytiker zwar der Mithilfe der Physiker für die Entwicklung der erforderlichen Instrumente nicht entraten können, daß jedoch das Studium der chemischen Zusammensetzung ausschließlich Aufgabe des analytischen Chemikers bleibt.

Es kann nicht der Zweck dieser kurzen Würdigung sein, jedes einzelne zur Sprache gebrachte Thema auch nur anzuführen, doch möge wenigstens erwähnt werden, daß in den vier verschiedenen Sektionen „Allgemeine Methoden und Standardisierung", „Elektrische Methoden", „Optische Messungen und physikalische Trennungsmethoden", „Mikrobiologische Methoden und Spurensuche" eine große Zahl sehr bedeutsamer Fragen abgehandelt wurden. Die aus dem Gebiet der Emissions-Spektrographie vorgebrachten Referate sind in dem vorliegenden Bericht nicht enthalten, da sie in der Zeitschrift „Spectrochimica Acta" Veröffentlichung fanden.

Unter den Teilnehmern der Tagung fanden sich Fachvertreter aus nur acht Ländern. Somit wird die Herausgabe des Berichtes in Buchform als Mitteilung der gesammelten Erkenntnisse einer längeren Reihe von Jahren besonders dankbar entgegengenommen werden.

M. K. Zacherl-Wien.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. V. Band. Herausgegeben von *L. Zechmeister*. Mit 34 Abb. im Text, VIII, 417 S. Wien: Springer-Verlag. 1948. S 112,—, geb. S 120,—; sfr. 48,80, geb. sfr. 52,20; $ 11,20, geb. $ 12,—.

Schon eine Durchsicht des Inhaltsverzeichnisses zeigt, daß auch der nunmehr vorliegende fünfte Band dieser sich allgemeiner Beliebtheit erfreuenden Berichte wieder eine Reihe höchst bedeutsamer Referate über Forschungsergebnisse der letzten Jahre umschließt.

An erster Stelle berichtet *P. Karrer* über ein Teilgebiet seiner Carotinoid-Arbeiten, nämlich über *Carotinoid-Epoxyde und Furanoide Oxyde von Carotinoid-Farbstoffen*. Neben sonst nur englischen Referaten ist dies der einzige in deutscher Sprache abgefaßte Beitrag dieses Bandes. Die bisher nie im Tierreich aufgefundenen Carotinoid-Epoxyde treten als Farbstoffe zahlreicher Pflanzen auf und sind von großer chemischer Reaktionsfähigkeit, derzufolge sie in furanoide Epoxyde übergeführt werden können, die auch ihrerseits als natürliche Pigmente pflanzlicher Organismen festgestellt wurden. Diese Reaktionsfähigkeit sowie die Leichtigkeit der Sauerstoffabgabe läßt die Vermutung von Zusammenhängen mit biologischen Vorgängen, insbesondere mit dem Assimilationsprozeß naheliegend erscheinen, doch stehen diesbezügliche Untersuchungen erst in ihren Anfängen.

Im unmittelbaren Anschluß daran berichtet *D. L. Fox* über „*Einige chemische Gesichtspunkte bei marinen Carotinoiden*". Das Referat befaßt sich mit den in vielen Seepflanzen und -tieren vorkommenden Carotinoiden, wobei bemerkenswerterweise auch in der maritimen Welt ein Überwiegen der Xanthophylle gegenüber den Carotinen ebenso festgestellt wird wie bei den Lebewesen des Landes. Es scheint der Schluß berechtigt, daß die Mehrzahl der Seetiere mit Hilfe ihrer Eingeweide eine Auswahl zwischen Xanthophyllen und Carotinen trifft. Doch ist dies nicht ausnahmslos der Fall.

Über *Azulene* folgt ein ausführliches Referat von *A. T. Haagen-Smit*. Diese in Destillaten pflanzlichen Materials mehrfach aufgefundenen Farbstoffe entstehen auch bei thermischen Veränderungen farbloser Öle und stehen wohl auch in Beziehung zu blau gefärbten, aus Braunkohlenteer-Generatoröl isolierbaren Produkten. Sie werden auch verantwortlich gemacht für die an Schnittflächen von Pilzen auftretende Blaufärbung. Das Studium dieser Stoffe hat zu umfangreichen Angaben nicht nur über ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, sondern auch über ihre Struktur und Synthese geführt. Es handelt sich hierbei um Derivate des Cyclopentacycloheptens. Es darf nicht wundernehmen, daß dieses interessante Ringsystem seiner vielfachen, in mancher Hinsicht an das Cyclooctatetraen erinnernden Umsetzungsmöglichkeiten wegen Gegenstand vielfacher organisch-chemischer und physikalischer Untersuchungen wurde. In biochemischer Hinsicht ist bemerkenswert, daß Azulene nach demselben Prinzip wie Sesquiterpene, aus welchen sie entstehen können, gebildet werden und aus Isoprenresten aufgebaut zu sein scheinen, damit also auf einen für zahlreiche physiologisch-chemisch bedeutsame Substanzen gemeinsamen Ursprung hinweisen.

Der folgende Bericht über *Neue Fortschritte des Studiums der Säuren und Glyceride natürlicher Fette* stammt aus der Feder von *T. P. Hilditch*. Die Verteilung der Fettsäuren in dem komplexen Gemisch entweder einfacher oder gemischter Triester ist offenbar einer der Faktoren, die die physiologische Zweckmäßigkeit natürlicher Fette bedingen. Der Klärung dieser Frage steht jedoch die recht geringe Divergenz der physikalischen Daten und damit die Schwierigkeit der Zerlegung solcher Gemische ent-

gegen. Durch fraktionierte Kristallisation bei tiefen Temperaturen konnte der Verf. zeigen, daß solche Trennungen in gewissen Fällen weitgehend möglich sind.

Der Artikel von *W. Z. Hassid* und *M. Doudoroff* über „*Enzymatisch gebildete Polysaccharide und Disaccharide*" befaßt sich mit einem der Zentralprobleme des Stoffwechsels. Die Verf. geben einen erschöpfenden Bericht über die in den letzten Jahren vor allem auf Grund der Arbeiten von *Cori* erzielten Fortschritte, aus welchem die überragende Bedeutung der phosphorolytischen Vorgänge beim Auf- und Abbau der hochpolymeren Kohlenhydrate wie auch der Disaccharide hervorgeht.

„*Neue Entwicklungen des Strukturproblems der Cellulose*" ist der nächste, von *E. Pacsu* verfaßte Bericht betitelt. Eine kritische Übersicht der chemischen und physikalischen Methoden zur Konstitutionsermittlung der Cellulose wie auch zur Bestimmung von deren Molekulargewicht zeigt die vielfachen Schwierigkeiten des in Rede stehenden Problems. Die lineare Struktur dieses Polysaccharids ist zwar unangefochten. Der Aufbau der Faser aus Mizellen wirft jedoch Fragen auf, zu deren befriedigender Beantwortung unsere bisherigen Methoden nicht völlig hinreichend sind. Die verschiedenen Theorien, ihr Für und Wider finden eine anregende Darstellung.

Daran anschließend referiert *F. E. Brauns* über „*Lignin*" in einem umfangreichen Kapitel, dessen vier Abschnitte folgende Themen behandeln: 1. Vorkommen, Bildung und Nachweis; 2. Isolierung; 3. Eigenschaften und Umsetzungen; 4. die Struktur des Lignins.

Der folgende Bericht „*Die Chemie der Krötengiftbestandteile*" von *V. Deulofeu* führt sodann auf das Gebiet von Steranabkömmlingen, welche in ihrer Vielfalt aus verschiedenen Gründen steigendes Interesse gefunden haben. Schon ihre strukturelle Ähnlichkeit mit einer großen Zahl hochwirksamer Naturstoffe legt dies nahe. Dieser Körperklasse gehören neben den Bufogeninen die Bufotoxine an. Darunter werden arginin- und korksäurehaltige Verbindungen des Bufogenins verstanden. Wie diese zeigen aber auch im Krötengift aufgefundene Indolderivate (Bufotenin) hohe pharmakologische Wirksamkeit.

E. Geiger berichtet über die *Biochemie der Fischproteine*, deren Zusammensetzung, Aminosäuregehalt und Nährwert (an Hand von Fütterungsexperimenten). Die Fischblutproteine, die Fischkollagene und Fischproteine mit fermentativer Wirksamkeit finden ebenso ausführliche Erwähnung wie pharmakologisch wirksame Histone und Protamine.

„*Einige neue Entwicklungen der Chemie der Gene*" teilt *G. W. Beadle* mit. Der Verf. bietet eine vor allem für Nichtbiologen bestimmte Übersicht über neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet dieser als Einheiten der Erbmasse anzusehenden Stoffe, von welchen Proteine, Nucleoproteine und andere ihre Spezifität während der Entwicklung und Tätigkeit des lebenden Organismus ableiten. Durch Vermittlung der Fermente als Zwischenprodukte lenken sie den Ablauf chemischer Reaktionen und üben so ihren charakteristischen Einfluß aus. Sie stellen einen integrierenden Bestandteil aller lebenden Substanz dar. Ihr dirigierender Einfluß ist bei verschiedenen chemischen Reaktionen, z. B. bei der als Alkaptonurie bekannten Anomalie des Tyrosinstoffwechsels feststellbar. Das Kernproblem freilich, wie dieser Einfluß auf die Bildung spezifischer Proteine usw. erfolgt, ist ungelöst. Doch scheint es sich bei den Genen um Nucleoproteide zu handeln, die sozusagen als Matrizen für den Neuaufbau von Riesenmolekülen dienen.

R. S. Rasmussen berichtet über *„Strukturaufklärung mit Hilfe der Infra-Rotspektroskopie und ihre Anwendung auf Penicillin"*. Der erste Teil des Referates bringt einen kurzen Überblick der experimentellen Methodik und ihrer Anwendung auf gasförmige, flüssige und feste Produkte; der zweite Teil erläutert die Auswertung der Ergebnisse und den Vergleich zwischen Infrarot- und Ramanspektrum. Der dritte Abschnitt bietet eine Gegenüberstellung der Spektraltypen verschiedener organischer Körperklassen und charakteristischer Atomgruppierungen, erläutert somit die Abhängigkeit der Absorption bestimmter Wellenbereiche von der chemischen Struktur. Schließlich wird am Beispiel des Penicillins die Anwendung dieses spektralanalytischen Verfahrens beschrieben.

Dem Herausgeber ist es gelungen, auch für diesen Band wieder eine Reihe namhafter Autoren zu gewinnen, die in ausgezeichneter Form das Wesentliche der ihnen anvertrauten Sachgebiete aus zahlreichen Veröffentlichungen und eigenen Arbeiten dem Leser zur Kenntnis bringen. Der Verlag hat es an der nun schon gewöhnten gediegenen Ausstattung auch bei diesem Band nicht fehlen lassen. Wir sind überzeugt, daß es an Anerkennung von Seiten der Leserschaft nicht fehlen wird. *M. K. Zacherl*-Wien.

W. Bladergroen: **Physikalische Chemie in Medizin und Biologie.** 2. neubearb. und erw. Aufl. Mit 193 Abb. im Text. XXIV, 675 S. Basel: Wepf & Co. 1949. Geb. sfr. 45,—.

Niemand, der mit der Sachlage einigermaßen vertraut ist, wird sich wundern, daß der ersten Auflage dieses ausgezeichneten Buches so rasch eine weitere gefolgt ist. Jeder aber wird es freudig begrüßen, daß der Verf. diese Gelegenheit wahrgenommen hat, neben der Umarbeitung einiger Kapitel einige neue Themen mit aufzunehmen, die eine höchst wertvolle Ergänzung und Abrundung des Gesamtbildes darstellen. Dazu gehören: das Dipolmoment, der Parachor, die Ionenstärke, die *Brönsted*sche Theorie, die Bindung des Calciumions an die Proteine, die Polarographie und die Prinzipien der Wellenmechanik. Eine sehr weitgehende Ausgestaltung erfuhren auch die Kapitel, die sich mit der Darstellung und der Anwendung von Isotopen befassen. Dies entspricht zweifellos der steigenden Bedeutung, welche diesen Elementen sowohl auf dem Gebiet der Forschung wie auf dem der Bestrahlungstherapie zukommt.

Hinsichtlich der *Brönsted*schen Theorie, deren Aufnahme in das Buch wir wärmstens begrüßen, sind wir der Ansicht, daß gerade die hiermit gegebene Definition einer Base geeignet wäre, auch zu einer völligen Klärung des Begriffes „Alkalireserve" zu führen. Wir gehen mit der Auffassung des Autors nicht konform, daß hierunter „eigentlich das im Blut vorhandene Alkali, das teilweise als Natriumbicarbonat an Kohlensäure und teilweise an Hämoglobin und die Plasmaproteine gebunden ist", verstanden wird. Denn es wäre dann wirklich nicht einzusehen, warum nicht auch z. B. das an Chlorid „gebundene" Alkali „in Betracht kommt". Die Begründung, es könne nicht durch die im Stoffwechsel vorhandenen Säuren in Freiheit gesetzt werden, ist hier mindestens fehl am Platze; denn es handelt sich ja doch jedenfalls um Alkali*ionen*. Der Bicarbonatgehalt, d. h. der Gehalt an HCO_3' ist nicht nur als „Maß für die Alkalireserve zu nehmen", sondern er *ist tatsächlich* der Hauptteil der Alkalireserve, da zugeführte Protonen vor allem an jene Ionen gebunden werden. Wir glauben, daß eine eindeutige Klärung der Begriffe gerade in dieser Frage die unerläßliche Voraussetzung für das Verständnis des Säure-Basen-Gleichgewichtes im Blut darstellt.

Durch die Neubearbeitung vieler Kapitel hat das Buch als Ganzes außerordentlich gewonnen. Die Schwierigkeit liegt ja vor allem darin, theoretische Darlegungen mit einfachsten Mitteln so klar und auch für den Nichtfachmann verständlich zu halten, daß Mediziner und Biologen den vom Verf. immer wieder gewiesenen Weg zur praktischen Anwendung mit Nutzen gehen können. Wir glauben, daß das vorliegende Buch dieser Anforderung weitgehend gerecht wird und halten es daher für höchst wertvoll. Leider steht der relativ hohe Preis des Bandes dem Wunsch nach weiter Verbreitung wenigstens in den Ländern des deutschen Sprachgebietes noch entgegen.

M. K. Zacherl-Wien.

Theodor Heczko: **Chemisch-stöchiometrische Rechentafeln.** V, 64 S. Wien: Springer-Verlag 1949. S 16,50; sfr. 7,20; $ 1,65.

Insbesondere mit Rücksicht darauf, daß die seit langer Zeit aufs beste eingeführten *Küster*schen Tabellen derzeit nicht erhältlich sind, wird mit diesem Büchlein vor allem dem Industriechemiker der für den Alltag nötige rechnerische Behelf an die Hand gegeben. Es liegt in der Zielrichtung des Gewollten, daß hierfür nur eine knappe Auswahl des Nötigsten zu treffen war. Ohne Einbuße an Zweckmäßigkeit konnte z. B. auch mit vierziffrigen Mantissen das Auslangen gefunden werden, deren Genauigkeit in den weitaus meisten Fällen völlig hinreicht.

Wie üblich, sind auch hier den eigentlichen Rechentafeln Erläuterungen für deren Anwendung vorangestellt. Eine gewisse Erleichterung ist vielleicht darin zu erblicken, daß z. B. in der Tabelle der analytischen und stöchiometrischen Faktoren neben den Logarithmen auch die reziproken Werte angeführt sind und somit nur durch Addition, also in einem Rechnungsgang der gesuchte Wert ermittelt werden kann. Diese Ergänzungen auf 1 sind auch in die Tabelle der vierziffrigen Mantissen eingebaut.

Das Büchlein wird sich zweifellos nicht nur im Betrieb, sondern auch im wissenschaftlichen Laboratorium viele Freunde erwerben, zumal es dem Verlag gelungen ist, den Preis relativ niedrig zu halten.

M. K. Zacherl-Wien.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Erster Internationaler Mikrochemischer Kongreß.

Die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie hat in ihrer am 12. Oktober 1949 abgehaltenen Vorstandssitzung, welcher auch Herr Professor Dr. *Fritz Feigl* als Gast beiwohnte, beschlossen, im Jahre 1950 den 1. internationalen mikrochemischen Kongreß in Graz abzuhalten und hierzu folgende Ankündigung herauszugeben:

Namens des Kongreßausschusses laden die Unterzeichneten die Fachgenossen aller fünf Erdteile ein, an dem 1. Internationalen Mikrochemischen Kongreß, welcher in Graz, Österreich, in der Zeit vom 2. bis 6. Juli 1950 zusammentreten wird, teilzunehmen.

Die Mikrochemie hat in den letzten Jahrzehnten grundlegende Fortschritte gemacht und große wissenschaftliche, technische und volkswirtschaftliche Bedeutung erlangt. Daher hat sich die Notwendigkeit ergeben, die Möglichkeit eines internationalen Austausches von Erfahrungen und Erkenntnissen zu schaffen und gemeinsam nach neuen Entwicklungsmöglichkeiten Ausschau zu halten. Wir hoffen, daß durch die Teilnahme führender Forscher — *A. A. Benedetti-Pichler*, *F. Feigl* und andere haben ihre Mitarbeit bereits zugesichert — die Tagung ein geschlossenes Bild dieses in fruchtbarstem Aufschwung begriffenen Gebietes bringen wird.

Graz war die Wirkungsstätte der beiden Begründer der Mikrochemie, *F. Emich* und *F. Pregl*. Von Österreich aus hat diese Wissenschaft ihren Siegeszug in die Welt angetreten. Graz und Österreich sind daher für die Abhaltung des ersten internationalen mikrochemischen Kongresses prädestiniert. Dies entspricht auch einem Akt der Pietät, da dieser Kongreß zusammenfällt mit der 10jährigen Wiederkehr von *Emichs* Todestag und mit der 20jährigen Wiederkehr des Todestages *Pregls*.

Wir sind mit den Vorbereitungen dieser Veranstaltung intensiv beschäftigt, da wir unseren Gästen nicht nur wissenschaftlich möglichst viel bieten, sondern über deren fachliches Interesse hinaus den Aufenthalt in unserem Lande so schön und so angenehm als nur möglich machen wollen. Wir wollen allen Gästen zeigen, daß unser Land mit reichen Naturschätzen gesegnet und ein Boden alter Kulturtradition ist. Wir

werden es als schönsten Lohn unserer Bestrebungen ansehen, wenn diejenigen, die als Tagungsteilnehmer kommen, uns als unsere Freunde verlassen.

Herzlich willkommen in Österreich!

Herzlich willkommen in Graz, der Stadt *Emichs* und *Pregls*!

Wir bitten alle Fachkollegen, Anmeldungen und Anfragen zu richten an das Sekretariat der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie, Graz, Schlögelgasse 9, Österreich.

H. Malissa, Sekretär. *H. Lieb*, Präsident.

First International Micro-Chemistry Congress.

The Managing Comittee of the First International Micro-Chemistry Congress has great pleasure in inviting the colleagues of all five continents to a Congress, that is to be held in Graz/Austria from July 2^{d} till 6th, 1950.

The micro-chemistry has made considerable progress during the past decades and achieved great scientific, technical and economical importance.

As result it was felt that an opportunity must be given of exchanging experiences and of discussing the latest achievements and possibilities of further development.

We hope that many of the leading micro-chemists will be present and so help to give a complete survey of this sphere. Prof. Dr. *A. A. Benedetti-Pichler* and Prof. Dr. *F. Feigl* have already promised to come.

The fact that it was Graz, where *Emich* and *Pregl* founded microchemistry and from whence it then was spread all over the world, seems a fitting reason why the First International Micro-Chemistry Congress should be held here. Moreover this congress will be a suitable commemoration of the 10th anniversary of the death of *Emich* and the 20th of *Pregl*'s.

We are busily preparing this event as we do not only want to offer our guests everything of scientific interest, but also hope to make this visit to our town as pleasant as possible.

We want to prove to our guests that our country is one with great natural beauties and ancient cultural tradition.

Our efforts would be amply repaid, if those who come to this country to join the congress would leave it as lasting friends.

A hearty welcome to Austria —

a hearty welcome to Graz, the home of *Emich* and *Pregl*.

Kindly apply to our secretary for further particulars (Sekretariat der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie, Graz, Schlögelgasse 9, Austria).

H. Malissa, Secretary. *H. Lieb*, Chairman.

Premier Congrès International de Microchimie.

Au nom du comité directeur du congrès, les soussignés invitent leurs collègues chimistes des cinq parties du monde à prendre part au premier congrès international de microchimie qui aura lieu à Graz du 2 au 6 Juillet 1950.

La microchimie a fait depuis un quart de siècle des progrès décisifs et acquis une importance scientifique, technique et économique considérable. Il est apparu dès lors nécessaire d'organiser un échange international des expériences et des connaissances microchimiques et d'envisager en commun ses possibilités de développement. Nous espérons que la participation de sommités internationales, — les professeurs *Benedetti-Pichler* et *Feigl* nous ont déjà assuré de leur présence, — permettra à cette rencontre de donner une synthèse de ce domaine de la science en plein essor.

Graz a été le terrain d'expérience de deux fondateurs de la microchimie, *Emich* et *Pregl*. C'est de l'Autriche que cette science s'est répandue par le monde. Graz et l'Autriche nous semblent donc prédestinés à accueillir le premier congrès international de microchimie, qui permettra également d'honorer la mémoire des deux savants morts l'un il y a 10 ans et l'autre il y a 20 ans.

Nous avons déjà poussé activement les préparatifs de ce congrès et nous voudrions assurer à nos hôtes non seulement la possibilité de rencontres scientifiques fructueuses, mais aussi un séjour aussi agréable que possible dans notre pays. Nous voudrions leur montrer que l'Autriche est riche de beautés naturelles et d'une tradition culturelle immémoriale. Ce serait pour nous la plus belle récompense de nos efforts de pouvoir posséder en nos congressistes autant d'amis.

L'Autriche et Graz, patrie de *Emich* et de *Pregl*, vous souhaitent donc cordialement la bienvenue.

Nous prions tous nos collègues chimistes d'adresser leur adhésion et leurs demandes de renseignements au secrétariat de la Société Autrichienne de Microchimie (Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie, Graz, Schlögelgasse 9, Autriche).

H. Malissa, Secrétaire. *H. Lieb*, Président.

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie.

Im Rahmen der Arbeitstagung des Vereines Österreichischer Chemiker im Mai 1949 in Linz hielt die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie am 27. Mai 1949 im Großen Saal der Kreuzschwesternschule eine Fachtagung ab.

Präsident Prof. Dr. *H. Lieb* begrüßte zahlreiche Fachkollegen aus dem In- und Ausland und dankte u. a. dem Verein Österreichischer Chemiker

für die Einladung zu dieser Tagung. Im einzelnen fanden folgende Vorträge statt:

G. Gorbach-Graz: Mikrochemie in der Industrie.
H. Spitzy-Graz: Beiträge zur Tüpfelanalyse.
F. Pohl-Graz: Mikrochemie und Spektralanalyse.
W. Bacher-Groß-Veitsch: Mikrochemie in der keramischen Industrie.
W. Schöniger-Graz: a) Organisch-präparatives Arbeiten mit geringen Substanzmengen; b) neuer H_2-Entwickler zur Entnahme unter Druck.
L. Kofler-Innsbruck: Heizbank für rasche Kennzeichnung organischer Stoffe.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien XIX, Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.